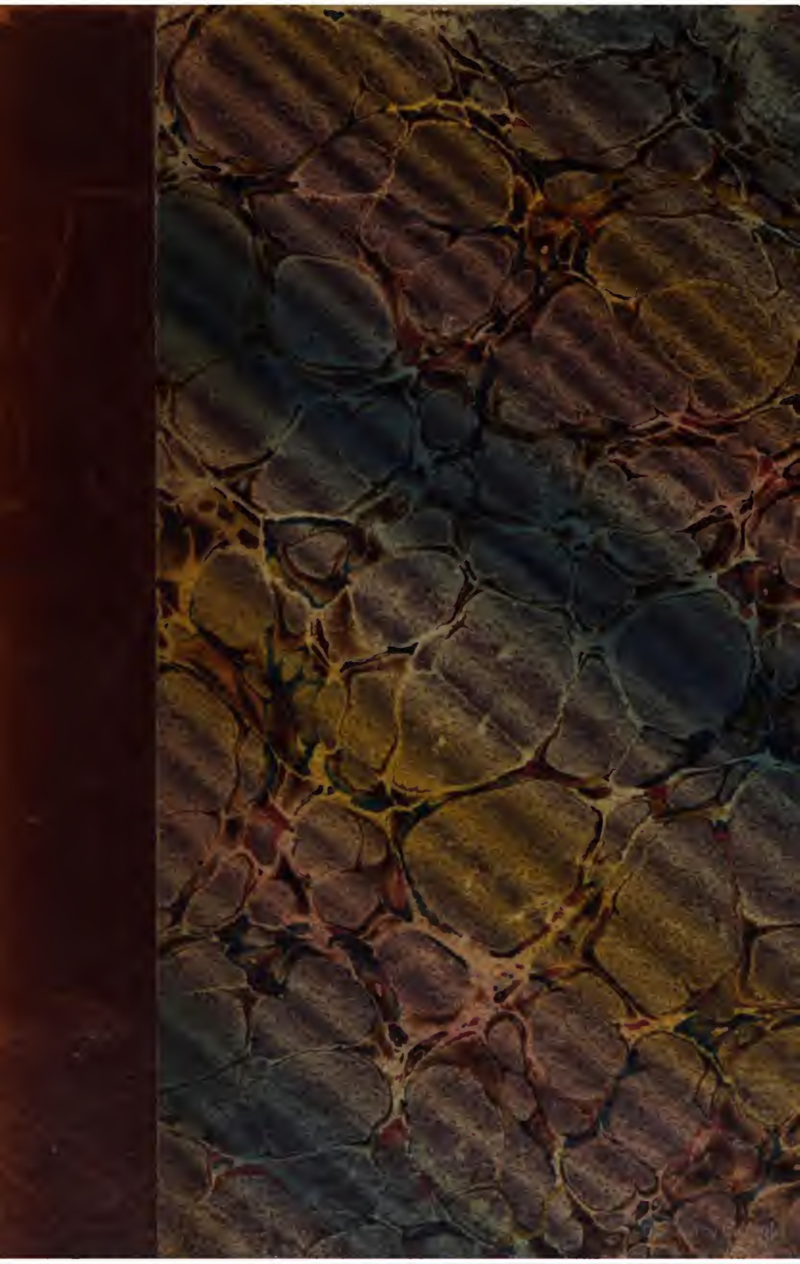



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
5314170613



TRAITÉ PRATIQUE

D'ANALYSE CHIMIQUE.

LIBRAIRIE DE J.-B. BAILLIÈRE.

NOUVEAU SYSTÈME DE CHIMIE ORGANIQUE, par V. RASPAIL; un fort volume in-8°, avec 12 planches. (Sous presse.)

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE MINÉRALOGIE, par M. BEUDANT, membre de l'institut. 2e édition. Paris, 1830. 2 volumes in-8°, figures. . . . . 22 fr.

RECHERCHES SUR L'ACTION THÉRAPEUTIQUE DES EAUX MINÉRALES, avec une carte thermale des Pyrénées, par le docteur L. MARCHANT. Paris, 1832. In-8°. . . . . 8 fr.

FORMULAIRE MAGISTRAL et Mémorial pharmaceutique, par Ch. CADET DE GASSICOURT. 7e édition, augmentée par F. Cadet de Gassicourt, pharmacien, et M. Cottereau, D. M. P. Paris, 1832. In-18. . . . . 5 fr.

FORMULAIRE PRATIQUE DES HOPITAUX CIVILS DE PARIS, ou Recueil des prescriptions médicamenteuses employées par les médecins et chirurgiens de ces établissemens, avec des notes sur les doses, le mode d'administration, les applications particulières et des considérations générales sur chaque hôpital, sur le genre d'affections auxquelles il est spécialement destiné, et sur la doctrine des praticiens qui le dirigent; par F.-S. RATIER, docteur en médecine de la Faculté de Paris. 4e édition, revue, corrigée et augmentée d'un appendice, dans lequel sont compris les nouveaux médicamens, tels que la noix vomique, la morphine, l'acide prussique, la strychnine, la vératrine, la quinine, la cinchonine, l'émétique, le brôme, l'iode, la cyanure, l'huile de croton tiglium, les préparations d'or, de phosphore, les sels de platine, le chlore, les chlorures, l'écorce de racine de grenadier, la racine de kahinca, les feuilles de houx, etc. Paris, 1832. Un fort vol. in-18. . . . . 5 fr.

PHARMACOPÉE FRANÇAISE, ou Code des Médicamens; nouvelle traduction du *Codex medicamentarius, sive Pharmacopœa gallica,* par F.-S. RATIER, docteur en médecine de la Faculté de Paris, etc., avec des notes et additions contenant la formule et le mode de préparation des nouveaux médicamens dont la pratique s'est enrichie jusqu'à nos jours, d'un grand nombre d'analyses chimiques, et suivie d'une table synoptique des eaux minérales de France; par M. HENRY fils, ancien pharmacien à la pharmacie centrale des hôpitaux civils de Paris. Paris, 1827. Un vol. in-8°. . . . . 8 fr.

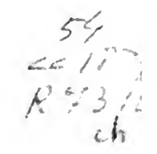
DICTIONNAIRE RAISONNÉ DES TERMES DE BOTANIQUE ET DES FAMILLES NATURELLES, contenant l'étymologie et la description détaillée de tous les organes, leur synonymie et la définition des adjectifs qui servent à les décrire; suivi d'un vocabulaire des termes grecs et latins les plus généralement employés dans la Glossologie botanique; par H. LECOQ, professeur d'histoire naturelle et directeur du jardin botanique de Clermont-Ferrand, et J. JUILLET, D. M. P. Paris, 1831. Un fort vol. in-8. . . . . 9 fr.

Les changemens introduits dans le langage par les progrès immenses qu'a faits la botanique depuis trente ans, rendaient nécessaire un nouveau dictionnaire, et c'est pour répondre à ce besoin que MM. Lecoq et Juillet ont entrepris celui-ci.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE MATIÈRE MÉDICALE, par F.-S. RATIER, D. M. P. Paris, 1829. 2 vol. in-8. . . . . 10 fr. 50 c.

HISTOIRE NATURELLE ET MÉDICALE DES SANGSUES, contenant la description anatomique des organes de la sangsue officinale, des notes sur la conservation domestique de ce ver, sa reproduction, ses maladies, son application; par M. DERHEIMS, pharmacien. Paris, 1826. In-8., fig. . . . . 3 fr. 50 c.

PARIS. — IMPRIMERIE DE COSSON,
RUE SAINT-GERMAIN-DES-PRÉS, N. 9.



TRAITÉ PRATIQUE D'ANALYSE CHIMIQUE,

SUIVI DE

TABLES, SERVANT, DANS LES ANALYSES,

A CALCULER LA QUANTITÉ D'UNE SUBSTANCE

D'APRÈS CELLE QUI A ÉTÉ TROUVÉE D'UNE AUTRE SUBSTANCE.

PAR HENRI ROSE.

TRADUIT DE L'ALLEMAND, SUR LA SECONDE ÉDITION,

PAR A.-J.-L. JOURDAN,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE.

TOME SECOND.

PARIS,

J.-B. BAILLIÈRE,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE,

RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13 *bis.*

LONDRES, MÊME MAISON, 219, REGENT-STREET.

BRUXELLES, TIRCHER. — GAND, DUJARDIN. — LIÉGE, DESOER. — MONS, LEROUX.

1832.

TABLE.

FIN DE LA TABLE.

TRAITÉ PRATIQUE
D'ANALYSE CHIMIQUE.

DE LA MARCHE A SUIVRE DANS LES ANALYSES QUANTITATIVES.

Je vais décrire ici les méthodes d'après lesquelles, après avoir constaté la nature des principes contituans qui entrent dans des substances plus ou moins composées, on parvient à les isoler les uns des autres, et à en déterminer les proportions respectives.

Je me suis tracé pour plan, dans ces descriptions, de commencer par les corps auxquels on donne le nom de bases, et de passer ensuite à ceux qui jouissent de propriétés acides dans leurs combinaisons. En parlant du potassium, je fais connaître les moyens à l'aide desquels on détermine la quantité de la potasse. Arrivé au sodium, je donne non-seulement ceux qui servent à déterminer la quantité de la soude, mais encore ceux par l'emploi desquels on parvient à séparer cet alcali de la potasse, et à fixer les quantités respectives des deux substances. De même, en parcourant la série entière des corps simples, j'expose en premier lieu les procédés qui conduisent à déterminer la quantité de chacun, après quoi je décris les méthodes qu'on doit suivre pour le séparer de tous les autres dans les combinaisons où il peut exister. Ce plan permet de trouver sur-le-champ et sans difficulté toutes les méthodes qu'on désire mettre en pratique dans une analyse quantitative qui se présente à exécuter.

I. POTASSIUM.

Détermination du potassium et de la potasse. — Lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité du potassium ou de la potasse dans une substance qu'on analyse, et qu'on n'a point à séparer cette dernière base d'aucune autre, c'est la plupart du temps sur du sulfate, du carbonate ou aussi du chlorure potassique qu'on doit opérer, et le poids de ces sels sert à calculer la quantité du potassium ou de la potasse, d'après les tables de Berzelius.

Si la potasse se trouve contenue à l'état de sulfate potassique, dans une dissolution, on évapore celle-ci jusqu'à siccité, à une douce chaleur; on fait ensuite rougir le résidu, et on le pèse. Le mieux est d'exécuter l'opération dans une capsule en platine, à défaut de laquelle, ou encore lorsque la liqueur contient, soit de l'acide nitrique, soit l'acide hydrochlorique, on se sert d'une capsule en porcelaine. La masse sèche est détachée aussi complètement que possible de la capsule, avec le secours d'une spatule en platine, et introduite dans une petite capsule en platine tarée, ou dans un creuset de ce métal. Afin qu'il ne reste rien dans le vase, on le lave encore avec de l'eau, que l'on verse ensuite dans la capsule ou le creuset en platine; on évapore alors avec ménagement, et on fait rougir le résidu. Cependant le sulfate potassique doit être tenu assez longtemps à une forte chaleur avant qu'on le fasse rougir, afin qu'il ne décrépite pas dans cette partie de l'opération, ce qui pourrait entraîner une perte considérable. S'il se trouvait un excès d'acide sulfurique dans la dissolution, on obtient, après l'évaporation, du bisulfate potassique, qui perd très-difficilement son acide sulfurique excédant lorsqu'on le fait rougir dans le creuset de platine. Pour le convertir aisément et complètement en sulfate potassique neutre, il faut, d'après le précepte de Berzelius, le rougir avec précaution, puis introduire dans le creuset un morceau de carbonate ammoniacal sec, sur une petite

feuille de platine, poser le couvercle sans qu'il touche à celle-ci, et employer alors une forte chaleur rouge. L'excès d'acide sulfurique du bisulfate potassique se dégage facilement dans une atmosphère de carbonate ammonical, et il reste du sulfate potassique neutre; la masse qui auparavant fondait sans peine, est maintenant très-difficile à fondre.

Si le potassium est contenu à l'état de chlorure potassique dans la liqueur, on évapore également celle-ci jusqu'à siccité, et la masse sèche est ensuite chauffée dans un petit creuset en platine taré, jusqu'à ce qu'elle commence à rougir. Il est nécessaire, dans cette opération, de mettre le couvercle sur le creuset, parce qu'à une forte calcination, au contact de l'air, un peu de chlorure potassique pourrait se volatiliser.

Lorsque la liqueur ne contient que du carbonate potassique, on peut également l'évaporer jusqu'à siccité, et faire rougir le carbonate potassique dans le creuset de platine. Mais comme ce sel attire très-promptement l'humidité de l'air, il est difficile, après la calcination, d'en déterminer la quantité avec l'exactitude nécessaire par la pesée. Il vaut donc mieux ajouter de l'acide hydrochlorique à la liqueur, avant de l'évaporer, et calculer ensuite la quantité du carbonate potassique d'après celle qu'on a obtenue de chlorure potassique. On peut aussi commencer par peser le carbonate potassique évaporé à siccité et rougi, puis le traiter encore par de l'acide hydrochlorique dans le creuset de platine, ensuite évaporer le tout avec ménagement jusqu'à siccité, et le faire rougir, afin de calculer, d'après la quantité de chlorure potassique qu'on obtient, quelle était celle du carbonate. Mais cette méthode exige de nombreuses précautions; il faut que l'acide hydrochlorique soit ajouté au carbonate potassique par portions aussi faibles que possible, afin que le dégagement de l'acide carbonique n'occasione pas une

projection, de laquelle pourrait résulter une perte considérable. Il faut aussi, pendant qu'on ajoute l'acide, que le creuset soit couvert d'une plaque de verre concave, afin que rien ne se perde par l'effet de la projection. Après la saturation, on lave la plaque de verre, et on évapore la liqueur jusqu'à siccité, avec ménagement.

Si la potasse est combinée avec de l'acide nitrique, dans la liqueur, on évapore également la dissolution jusqu'à siccité, après quoi l'on expose la masse sèche à une chaleur modérée, qui ne doit pas dépasser de beaucoup celle de l'eau bouillante, et à l'action de laquelle on la laisse soumise jusqu'à ce qu'on trouve qu'elle ne change plus de poids par là. Il ne faut pas chauffer le nitrate potassique jusqu'à ce qu'il entre en fusion, parce qu'une fusion trop prolongée pourrait en décomposer une partie. Si le sel contient des traces de substances organiques, celles-ci déterminent la décomposition d'une partie de l'acide nitrique, avec des détonations qui exposent à ce qu'on perde un peu de la masse.

Quand la potasse est combinée avec un autre acide, on détermine la quantité de cet alcali d'après des méthodes qui seront décrites au long dans la suite. Je n'indiquerai ici que celle à l'aide de laquelle on détermine cette quantité lorsque la potasse se trouve combinée avec des acides qui, à l'état de liberté, sont solubles dans l'alcool. On dissout alors dans l'eau la combinaison contenant de la potasse, on ajoute à la liqueur une dissolution de chlorure platinique en excès, et l'on évapore le tout, avec beaucoup de ménagement, presque jusqu'à siccité. Le chlorure platinico-potassique, qui est peu soluble, se sépare au moment même où l'on verse la dissolution du chlorure platinique; mais si la liqueur est trop étendue, cette séparation n'a lieu que pendant qu'on l'évapore. Lorsque la masse est presque sèche, on verse dessus de l'alcool faible, ou, si la liqueur a été réduite à un moindre

volume par l'évaporation, de l'alcool fort; le chlorure platinico-potassique, qui ne se dissout pas dans l'alcool faible, est recueilli sur un filtre qu'on a pesé, lavé avec de l'alcool aqueux, et séché avec circonspection; ensuite, d'après son poids, on calcule la quantité de la potasse. Si la substance contenant de la potasse dont on fait l'analyse est soluble dans l'alcool aqueux ou fort, on peut ajouter à la solution spiritueuse une dissolution spiritueuse de chlorure platinique, recueillir sur un filtre le chlorure platinico-potassique qui est précipité par là, et le laver avec de l'alcool faible. La liqueur, séparée du précipité par la filtration, tient en dissolution l'acide avec lequel la potasse était combinée.

II. SODIUM.

Détermination du sodium et de la soude. — Lorsque le sodium est contenu à l'état d'oxisel ou de chlorure sodique, dans une liqueur où ne se trouve aucune autre substance dont on ait besoin de le séparer, on détermine sa quantité d'après la même méthode que celle qui a été tracée pour le potassium. En faisant rougir le sulfate sodique, on n'a point à craindre de décrépitation. S'il contient un excès d'acide sulfurique, on le traite, comme le sulfate potassique, par du carbonate ammoniacal, afin de le convertir en sel neutre.

Le chlorure sodique ne doit pas plus que le chlorure potassique être rougi avec force, parce que, sans cette précaution, il pourrait s'en volatiliser un peu.

Si la soude dont on veut déterminer la quantité est à l'état de carbonate sodique, l'opération présente moins de difficultés que lorsqu'il s'agit du carbonate potassique, parce que ce sel n'attire pas l'humidité si promptement. Il est bon cependant de chauffer le carbonate sodique, dans le creuset de platine taré, jusqu'à ce qu'il soit fondu.

Quand la soude est combinée avec des acides qui, à l'état de liberté, sont solubles dans l'alcool faible, on ne peut point l'en séparer, comme la potasse, à l'aide du chlorure platinique, parce que le chlorure platinico-sodique est soluble dans l'alcool aqueux.

Manière de séparer la soude de la potasse. — Lorsqu'une liqueur contient à la fois de la soude et de la potasse, on s'y prend de la manière suivante, d'après Berzelius, pour séparer les deux alcalis et en déterminer exactement les proportions. On convertit les deux sels en chlorures métalliques, on évapore à siccité la dissolution, on chauffe le résidu dans un creuset de platine taré, jusqu'à ce qu'il commence à rougir, et on le pèse; alors on mêle le sel obtenu avec trois fois trois quarts son poids de chlorure platinico-sodique cristallisé, quantité justement suffisante pour convertir la masse saline qu'on examine en chlorure platinico-potassique, si elle ne consistait qu'en chlorure potassique. On dissout le mélange dans très-peu d'eau, et on l'évapore presque jusqu'à siccité, à une chaleur fort douce, dans une capsule de platine ou de porcelaine. Ensuite on le traite par de l'esprit-de-vin contenant environ soixante pour cent d'alcool, qui dissout le chlorure sodique, ainsi que l'excès de chlorure platinico-sodique. Le chlorure platinico-potassique qui s'est formé, reste sans se dissoudre. On le recueille sur un filtre pesé, et on le lave avec de l'esprit-de-vin, puis on le fait sécher à une très-douce chaleur, jusqu'à ce qu'après l'avoir pesé plusieurs fois, on s'aperçoive qu'il ne diminue plus de poids. D'après le poids du chlorure platinico-potassique ainsi obtenu, on calcule la quantité de chlorure potassique qui était contenue dans le mélange salin soumis à l'analyse. Quant à la quantité du chlorure sodique, on la trouve en déduisant le poids du chlorure potassique de celui des deux chlorures métalliques.

On ne peut pas se servir du chlorure platinique avec

autant d'avantage que du chlorure platinico-sodique, parce que le premier de ces sels a plus de tendance que l'autre à être décomposé par l'alcool.

Si la potasse et la soude sont à l'état de sulfates, il faut les convertir en chlorures métalliques avant de pouvoir les séparer l'une de l'autre par la méthode qui vient d'être exposée. Le meilleur procédé pour opérer cette conversion sera décrit plus loin. (*Voyez* l'article *Soufre.*)

D'après Sérullas, l'acide oxichlorique et quelques oxichlorates fournissent un moyen commode pour séparer la potasse de la soude dans des combinaisons. L'oxichlorate potassique est fort peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, tandis que l'oxichlorate sodique est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool même le plus fort, ce qui paraît être aussi le cas de la plupart des autres combinaisons de l'acide oxichlorique avec les bases.

Si l'on ajoute de l'acide oxichlorique à une dissolution de sels potassique et sodique, il faut, pour séparer les deux alcalis l'un de l'autre, évaporer le tout avec ménagement, presque jusqu'à siccité, et traiter la masse restante par l'alcool, qui laisse l'oxichlorate potassique sans le dissoudre, et dissout l'oxichlorate sodique, ainsi que l'acide qui était combiné auparavant avec les deux alcalis.

Lorsque les deux alcalis sont contenus à l'état de chlorures métalliques dans une dissolution aqueuse, on se sert de l'oxichlorate argentique pour les séparer l'un de l'autre. On ajoute un excès d'une dissolution aqueuse de ce sel à celle des chlorures métalliques. Le chlorure argentique ainsi produit, est séparé au moyen de la filtration, et lavé avec de l'eau chaude, pour dissoudre complètement l'oxichlorate potassique. On peut déterminer la quantité de chlorure argentique qu'on a obtenue, afin d'obtenir celle du chlore qui était combiné avec les métaux alcalins. La liqueur séparée de ce chlorure argentique par la filtration est évaporée jusqu'à siccité, et la masse sèche traitée

par de l'alcool fort, qui dissout l'oxichlorate sodique et l'excès qu'on a pu mettre d'oxichlorate argentique, mais laisse sans y toucher l'oxichlorate potassique, qu'on doit laver avec de l'alcool. On fait alors rougir ce dernier sel, qui, traité ainsi, se convertit, avec dégagement de gaz oxigène, en chlorure potassique, dont on détermine le poids, d'après lequel on calcule ensuite la quantité de la potasse. La dissolution alcoolique des oxichlorates sodique et argentique est également évaporée jusqu'à siccité; on fait rougir le résidu sec, et, au moyen de l'eau, on sépare du chlorure argentique le chlorure sodique qui s'est produit, après quoi on évapore de nouveau jusqu'à siccité, et avec ménagement, la dissolution du chlorure sodique, afin de déterminer le poids de ce dernier sel.

Si la potasse et la soude qu'il s'agit de séparer l'une de l'autre sont à l'état de sulfates, on se sert de l'oxichlorate barytique, dont on ajoute la dissolution à celle des sulfates alcalins. Après qu'on a séparé le sulfate barytique, et qu'on l'a bien lavé avec de l'eau chaude, on évapore la liqueur filtrée jusqu'à siccité, et on extrait l'oxichlorate potassique par le moyen de l'alcool. La dissolution alcoolique des oxichlorates sodique et barytique est évaporée à siccité pour dissiper l'alcool; on y ajoute ensuite de l'eau, et l'on précipite la baryte à l'aide de l'acide sulfurique. La liqueur séparée du sulfate barytique par la filtration, est évaporée jusqu'à siccité, et l'on traite le sulfate sodique avec du carbonate ammoniacal avant d'en déterminer la quantité.

III. LITHIUM.

Détermination du lithium et de la lithine.—Quand on n'a point à séparer la lithine d'une autre base quelconque, on en détermine la quantité au moyen de la méthode qui sert pour la potasse et la soude.

Si la lithine se trouve combinée avec de l'acide sulfurique, il n'est point nécessaire de traiter le sulfate lithique par le carbonate ammoniacal en le faisant rougir, attendu que la chaleur suffit pour dissiper aisément un excès d'acide sulfurique, puisqu'il n'existe pas de bisulfate lithique.

Comme le chlorure lithique tombe promptement en déliquescence à l'air, et que, par cette raison, on ne peut pas le peser d'une manière exacte, il est bon de le convertir en sulfate lithique.

Cependant, si la quantité de la lithine dans une liqueur est très-faible, et qu'en outre cette liqueur contienne encore de la potasse et de la soude, Berzelius indique alors une méthode particulière pour déterminer la quantité de la lithine. On ajoute à la liqueur un peu d'acide phosphorique pur et de carbonate sodique pur, de manière que ce dernier soit en excès; puis on évapore jusqu'à siccité. Pendant l'évaporation, et lorsqu'elle est arrivée à un certain degré de concentration, la liqueur commence à se troubler, et après la dessiccation complète du sel, il reste, quand on dissout ce dernier dans l'eau froide, une poudre blanche, qui est insoluble dans l'eau-mère riche en phosphate sodique, et qui se rassemble lentement au fond de la liqueur. On lave cette poudre avec de l'eau froide, sans toutefois prolonger trop le lavage, parce que la poudre se dissout en très-petite quantité pendant cette opération; il ne faut pas non plus se servir d'eau chaude, qui en dissoudrait davantage que la froide. Cette poudre est du phosphate sodico-lithique neutre. Quand elle est sèche, on la fait rougir, et, d'après son poids, on calcule la quantité de la lithine.

Il est absolument nécessaire que la liqueur d'où l'on veut précipiter la lithine de cette manière, ne contienne pas d'autes bases que des alcalis. Au reste, pour plus de sûreté, on doit examiner si le sel rougi et pesé est réelle-

ment du phosphate sodico-lithique, attendu qu'on peut aisément le confondre avec des combinaisons insolubles d'acide phosphorique et de chaux ou de magnésie. On y parvient à l'aide des moyens que j'ai indiqués ailleurs. (T. 1, p. 13.)

Manière de séparer la lithine de la potasse.—Pour séparer la lithine de la potasse de manière à pouvoir en déterminer la quantité, on précipite le dernier de ces alcalis à l'aide du procédé qui sert pour séparer la potasse de la soude, et qui a été décrit pag. 5. A la liqueur séparée du chlorure platinico-potassique par la filtration, on ajoute un peu d'acide hydrochlorique, et on l'étend d'eau; puis on chasse la plus grande partie de l'alcool en la chauffant doucement, et l'on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, afin de précipiter le platine qu'elle tient en dissolution. Le sulfure de platine ainsi produit, est recueilli sur un filtre et lavé rapidement avec de l'eau froide; on chauffe alors la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique, et l'on en précipite la lithine, à l'état de phosphate sodico-lithique, par le moyen que j'ai indiqué tout à l'heure.

On peut aussi évaporer jusqu'à siccité la liqueur séparée du chlorure platinico-potassique par la filtration, et faire rougir fortement la masse sèche, ce qui réduit le chlorure platinique. On traite alors la masse rougie avec de l'eau, on sépare par la filtration le platine qui a été réduit, et l'on précipite la lithine de la liqueur filtrée.

La lithine pourrait aussi être séparée de la potasse par le procédé que Sérullas a indiqué pour séparer cette dernière de la soude; car l'oxichlorate lithique est, comme l'oxichlorate sodique, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Manière de séparer la lithine de la soude. — Lorsqu'il s'agit de séparer la lithine et la soude l'une de l'autre, on emploie une méthode plus simple. On commence par dé-

terminer le poids des deux alcalis, à l'état soit de sulfates ou de carbonates, soit de chlorures; p is on dissout le mélange, et l'on précipite la lithine sous la forme de phosphate sodico-lithique. D'après la quantité du sel double, qu'on a soin de faire rougir, on calcule la quantité du sel lithique, et ce qui manque au poids primitif est la quantité du sel sodique.

Manière de séparer la lithine de la potasse et de la soude. — Si les trois alcalis, la potasse, la soude et la lithine, sont contenus ensemble dans une dissolution, et qu'on ait à les séparer l'un de l'autre, pour en assigner la quantité, on commence par déterminer le poids de leurs sels. Ensuite on précipite la potasse à l'état de chlorure platinico-potassique, d'après lequel on calcule la quantité de cet alcali; il est facile ensuite de trouver à combien s'élève le poids du sel potassique qui était contenu dans le mélange salin pesé. Après avoir filtré la liqueur, on la débarrasse du platine qu'elle tient en dissolution, soit en y faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique, soit en l'évaporant jusqu'à siccité et faisant rougir le résidu sec. Alors on précipite la lithine à l'état de phosphate sodico-lithique, d'après lequel on calcule la quantité de la lithine et du sel lithique. La perte fait connaître la quantité du sel sodique.

IV. BARIUM.

Détermination du barium et de la baryte. — Il est peu de substances dont on puisse, avec autant d'exactitude que pour la baryte, déterminer la quantité et opérer la séparation d'avec un grand nombre d'autres corps.

On détermine la baryte en versant dans la dissolution qui en contient, de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Ce précipité est du sulfate barytique, sel complètement insoluble dans l'eau

et dans tous les acides étendus. On le lave, on le fait rougir faiblement, on le pèse, et, d'après son poids, on calcule la quantité de la baryte. On peut brûler le filtre en faisant rougir le précipité, sans craindre que le charbon réduise un peu de sulfate barytique. Mais il est nécessaire que la liqueur d'où l'on précipite la baryte, soit chauffée avant ou après l'addition de l'acide sulfurique. Il faut avoir soin aussi de ne la filtrer que quand le précipité s'est complètement rassemblé, et qu'elle-même est devenue parfaitement claire. Quand on néglige cette précaution, le sulfate barytique passe ordinairement laiteux à travers le filtre.

On peut aussi déterminer la quantité de la baryte en la réduisant à l'état de carbonate barytique. Mais cette méthode n'est pas fort exacte, parce que le carbonate barytique n'est pas complètement insoluble dans l'eau. Cependant, lorsqu'on est forcé d'y recourir, on précipite la baryte de la liqueur, en versant dans celle-ci une dissolution de carbonate ammoniacal. Mais comme le carbonate ammoniacal ordinaire est un mélange de carbonate et de bicarbonate, et que ce dernier produirait un carbonate barytique encore plus soluble dans l'eau, on commence par ajouter un peu d'ammoniaque pure à la dissolution du carbonate ammoniacal, et l'on chauffe le tout sur le bain de sable. Le carbonate barytique qu'on a obtenu est lavé avec une petite quantité d'eau, puis séché, rougi et pesé. L'action de la chaleur ne lui fait point perdre d'acide carbonique.

Manière de séparer la baryte des alcalis. — Lorsqu'il s'agit de séparer la baryte d'alcalis contenus avec elle dans des combinaisons, on dissout le tout dans de l'eau, ou, si les combinaisons sont insolubles dans ce menstrue, dans un acide étendu, et de préférence dans de l'acide hydrochlorique, puis on précipite la baryte de la dissolution en versant dans celle-ci un excès d'acide sulfurique; on

filtre ensuite la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on détermine alors les sulfates alcalins, de la manière qui a été indiquée précédemment.

V. STRONTIUM.

Détermination du strontium et de la strontiane. — La stontiane n'est pas aussi facile que la baryte à précipiter complètement au moyen de l'acide sulfurique, parce que le sulfate strontianique n'est pas aussi absolument insoluble dans l'eau que le sulfate barytique. Cependant, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution d'une combinaison de strontiane avec un acide qui est soluble dans l'alcool faible, qu'ensuite on verse de l'alcool fort dans la liqueur, et qu'on lave le sulfate strontianique avec de l'alcool faible, on parvient également à déterminer ce sel avec beaucoup d'exactitude, parce qu'il n'est point soluble dans l'alcool aqueux. Cependant il y a beaucoup de cas où l'on est forcé de verser l'acide sulfurique dans une dissolution aqueuse, pour précipiter la strontiane. C'est ce qui arrive quand la liqueur contient encore des sels qui ne sont point solubles dans l'alcool faible. Quoiqu'il ne soit point possible de déterminer ainsi la quantité de la strontiane avec autant d'exactitude que celle de la baryte, ce procédé vaut cependant mieux encore que celui qui consiste à précipiter la strontiane au moyen d'une dissolution de carbonate ammoniacal, parce que le carbonate strontianique n'est point non plus absolument insoluble dans l'eau. Si néanmoins on voulait recourir à cette dernière méthode, on ajouterait à la liqueur un excès de carbonate ammoniacal mêlé avec un peu d'ammoniaque libre, et on chaufferait le tout sur le bain de sable; ensuite on filtrerait le carbonate strontianique ainsi obtenu, on le laverait, et on le ferait rougir. Il ne perd point d'acide carbonique par la calcination.

Si la strontiane dont on veut déterminer la quantité est dissoute dans une liqueur qui ne contienne point d'autres bases, le mieux pour cela est de suivre la même marche que quand il s'agit des alcalis.

Manière de séparer la strontiane de la baryte. — On sépare souvent la strontiane de la baryte en les convertissant toutes deux en chlorures métalliques, faisant rougir ces sels, et, après avoir déterminé leur poids, les traitant par de l'alcool anhydre, dans lequel le chlorure strontianique est soluble. Cependant, comme le chlorure strontianique n'est pas très-soluble dans ce menstrue, et qu'en outre le chlorure barytique exempt d'eau n'est point entièrement insoluble dans l'alcool anhydre, on ne peut guère recommander cette méthode. Aussi Berzelius a-t-il proposé la suivante : on dissout les deux terres dans de l'acide hydrochlorique en excès ou dans de l'acide acétique, et l'on ajoute ensuite de l'acide hydrofluosilicique, qui précipite la baryte; la strontiane reste dissoute dans l'acide libre, à l'état de fluosiliciure strontianique. Le précipité de fluosiliciure barytique ne se forme pas sur-le-champ, et il ne se dépose qu'au bout d'un certain laps de temps, sous la forme de petits cristaux microscopiques. On le lave, on le rassemble sur un filtre pesé, et on le fait sécher; puis, d'après son poids, on calcule la quantité de la baryte. Cependant la liqueur qui a traversé le filtre tient aussi une très-petite quantité de fluosiliciure barytique en dissolution : on en précipite cette faible trace de baryte par une quantité extrêmement petite d'acide sulfurique, qui n'agit point sur la strontiane. Le peu de sulfate barytique qu'on obtient de cette manière est recueilli sur un filtre et lavé; puis on le fait rougir légèrement, on le pèse, et, d'après son poids, on calcule la quantité de la baryte. Quant à la liqueur qui en a été séparée par la filtration, on y verse de l'acide sulfurique, et on l'évapore à siccité; la masse sèche, qui se compose de

sulfate strontianique, est rougie et pesée; son poids sert à calculer la quantité de la strontiane.

Manière de séparer la strontiane des alcalis.—On peut séparer la strontiane des alcalis en la précipitant, soit à l'état de sulfate, par l'acide sulfurique, soit à celui de carbonate, par le carbonate ammoniacal. Dans les deux cas, le précipité est lavé, séché, faiblement rougi et pesé. La totalité de l'alcali se trouve alors contenue dans la liqueur qui a été séparée par la filtration. Si l'on s'est servi d'acide sulfurique pour précipiter la strontiane, on évapore la liqueur à siccité, et l'on fait rougir la masse sèche avec un peu de carbonate ammoniacal, ce qui fait obtenir l'alcali à l'état de sulfate neutre. Lorsqu'on a employé le carbonate ammoniacal pour précipiter la strontiane, on filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on fait rougir la masse sèche; la chaleur volatilise les sels ammoniques, et l'alcali reste, combiné avec l'acide auquel la strontiane était unie avant sa précipitation, si toutefois cet acide est de nature à ce que l'action du feu ne le détruise pas dans ses combinaisons avec des bases; si l'acide est destructible, il n'est plus nécessaire, après la volatilisation des sels ammoniques, que d'ajouter au résidu un peu d'acide sulfurique, ce qui convertit l'alcali en un sulfate, dont on détermine la quantité par les moyens qui ont été décrits quand j'ai parlé des alcalis.

VI. CALCIUM.

Détermination du calcium et de la chaux. —La chaux peut, comme la strontiane, être déterminée à l'état de sulfate, en ajoutant à sa combinaison avec un acide soluble dans l'alcool aqueux, de l'acide sulfurique, puis de l'alcool, et lavant le sulfate calcique ainsi obtenu avec de l'alcool aqueux, dans lequel ce sel est insoluble : on le fait ensuite rougir, et, d'après son poids, on calcule la quantité de la chaux.

Cependant si la liqueur dans laquelle il s'agit de déterminer la chaux, contient d'autres substances encore, et surtout si elle en contient qui soient insolubles ou très-peu solubles dans l'alcool aqueux, la chaux, lorsqu'elle ne se trouve point unie à un acide avec lequel elle forme une combinaison insoluble dans l'eau, est précipitée de la manière suivante : si la liqueur n'est pas neutre, mais qu'elle soit acide, on commence par la sursaturer légèrement avec de l'ammoniaque, qui ne doit pas déterminer de précipité, car, s'il s'en produit un, c'est une preuve que la chaux contenue dans la dissolution acide y est unie à un acide avec lequel elle donne naissance à un sel neutre insoluble dans l'eau : on verse ensuite de l'oxalate ammonique, ou une dissolution d'acide oxalique, dans la liqueur claire et légèrement ammoniacale, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus de précipité. Lorsqu'on se sert d'acide oxalique pour opérer la précipitation, il faut avoir soin que la liqueur contienne assez d'ammoniaque pour ne point être rendue acide par l'acide qu'on y ajoute. Quand on a une dissolution neutre, on n'a besoin d'employer que de l'oxalate ammonique neutre. Le précipité, composé d'oxalate calcique, ne se dépose que lentement, et passe trouble à travers le filtre, lorsqu'on n'a pas soin, avant de procéder à la filtration, de chauffer la liqueur et de donner au précipité le temps de se réunir complètement. En général, on ne doit pas se hâter de filtrer, parce que la chaux n'est totalement précipitée qu'au bout d'un assez long espace de temps. Il est bon, avant de jeter la liqueur sur un filtre, de la laisser reposer douze heures, ou même davantage, dans un endroit chaud. L'oxalate calcique est bien absolument insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans les acides, et même dans l'acide oxalique. C'est pourquoi il faut veiller à ce qu'après sa précipitation la liqueur soit un peu alcaline, ou du moins neutre. Après la filtration, on lave bien l'oxalate calcique, puis on le fait sécher, et on

le rougit dans un creuset de platine. Il se manifeste, pendant l'opération, une faible flamme bleue, due à du gaz oxide carbonique qui s'est produit : la masse prend une teinte grisâtre, cependant elle redevient presque blanche lorsqu'on la fait rougir plus fortement. L'oxalate calcique se trouve alors converti en carbonate calcique qui, si l'on n'a point employé une chaleur trop forte, n'a pas perdu d'acide carbonique. Mais comme il se peut aisément faire que la chaleur ait été assez intense pour dégager un peu d'acide carbonique, il faut, après la calcination, peser le carbonate calcique, puis l'humecter uniformément, dans le creuset de platine, avec quelques gouttes d'une dissolution concentrée de carbonate ammoniacal, le sécher ensuite, et le peser de nouveau, après l'avoir fait rougir très-faiblement. Si les deux pesées s'accordent ensemble, il ne s'était point dégagé d'acide carbonique pendant la première calcination; si, à la seconde pesée, on trouve que le poids a augmenté, il est très-probable que cet excès de poids provient d'acide carbonique qui s'est ajouté à la combinaison; cependant il peut dépendre aussi de ce que, pendant la seconde calcination faible qu'on a fait subir à cette dernière, l'opération a été conduite avec trop de rapidité pour permettre à l'eau de la dissolution du carbonate ammoniacal de se dissiper en totalité. C'est pourquoi il est bon, après la seconde pesée, de chauffer encore une fois le carbonate calcique, et de le peser ensuite. Si la seconde et la troisième pesées s'accordent l'une avec l'autre, on peut être certain d'avoir le poids exact du carbonate calcique. Le poids du carbonate calcique ainsi obtenu sert à calculer la quantité de la chaux.

Une autre méthode de précipiter la chaux est celle-ci : On ajoute à la dissolution étendue de cette terre du carbonate ammoniacal, qui précipite du carbonate calcique. Avant de faire servir la dissolution du carbonate ammoniacal à cet usage, il faut la mêler avec un peu d'ammo-

niaque pure. Après la précipitation, on laisse le tout digérer, pendant un laps de temps assez long, dans un endroit chaud, et on ne filtre que quand le précipité s'est complètement déposé. Après avoir séché le carbonate calcique ainsi obtenu, on le fait rougir très-faiblement, ou seulement on se contente de le chauffer avec force, pour le débarrasser de toute humidité, et on le pèse.

Les deux méthodes dont il vient d'être question ne sont point applicables quand la chaux se trouve unie à de l'acide phosphorique ou à un autre acide avec lequel elle forme une combinaison, insoluble dans l'eau, qui est tenue en dissolution dans une liqueur acide.

Manière de séparer la chaux de la strontiane.—Pour séparer la chaux de la strontiane, on emploie, d'après Stromeyer, la méthode suivante : on cherche à précipiter les deux terres sous la forme de carbonate, qu'on lave bien; on verse ensuite un peu d'eau dessus, et on ajoute peu à peu assez d'acide nitrique pour les dissoudre. Mais, afin d'obtenir une dissolution aussi complètement neutre que possible, ce qui est d'une nécessité absolue, on ne doit, sur la fin, ajouter l'acide nitrique qu'avec une grande circonspection, et il convient même, dans le dernier moment, de chauffer la liqueur, avant d'y verser une nouvelle quantité d'acide, jusqu'à ce que celui-ci n'exerce plus aucune action : car lorsque la dissolution approche du terme de la neutralité, et qu'elle n'est pas fort étendue, les terres ne se dissolvent plus à froid de manière à donner une dissolution parfaitement neutre. On évapore ensuite la liqueur jusqu'à siccité, dans une bouteille susceptible d'être bien bouchée, et dès que le résidu est sec, on bouche sur-le-champ la bouteille. Lorsque la masse saline est refroidie, on verse dessus le double à peu près de son volume d'alcool absolu, on rebouche de suite la bouteille, et on la remue souvent, mais en évitant avec soin l'emploi de la chaleur. Le ni-

trate calcique se dissout dans l'alcool, tandis que le nitrate strontianique reste sans se dissoudre. Lorsque ce dernier sel s'est complètement rassemblé au fond de la bouteille, on jette la liqueur sur un filtre pesé, puis on lave le nitrate strontianique avec de l'alcool absolu; mais pendant la filtration on doit avoir soin de tenir l'entonnoir couvert d'une plaque de verre, pour prévenir toute attraction d'humidité. On sèche ensuite le filtre avec le nitrate strontianique, et d'après son poids, on calcule la quantité de la strontiane. Pour plus de sûreté, on peut dissoudre le nitrate strontianique dans de l'eau, verser un peu d'acide sulfurique dans la liqueur, évaporer celle-ci jusqu'à siccité, faire rougir la masse sèche dans un creuset ou dans une capsule de platine, dont on a eu soin de faire la tare, et peser le résidu; d'après le poids du sulfate strontianique ainsi obtenu, on évalue la quantité de la strontiane, par le calcul. Quant à la liqueur alcoolique séparée du nitrate strontianique par la filtration, et qui contient le nitrate calcique, on l'étend d'eau, et on la chauffe modérément sur un bain de sable jusqu'à ce que l'alcool soit dissipé; puis on précipite la chaux par l'oxalate ammonique. L'oxalate calcique obtenu de cette manière est ensuite traité comme il a été dit précédemment. Il est plus court et plus simple cependant, pour déterminer la chaux dans ce cas, de prendre la liqueur alcoolique séparée du nitrate strontianique par la filtration, d'en précipiter la chaux par l'acide sulfurique, et de laver le sulfate calcique avec de l'alcool aqueux.

Manière de séparer la chaux de la baryte.—Pour séparer la chaux de la baryte, on peut se servir de deux méthodes. L'une consiste à essayer de convertir les deux terres en chlorures métalliques. Lorsqu'elles sont à l'état de carbonate, on les sursature avec de l'acide hydrochlorique, et l'on évapore la liqueur jusqu'à siccité : on fait rougir la masse sèche dans un creuset de platine taré, et

on la pèse. Si, dans la liqueur qui tient les chlorures métalliques en dissolution, il y avait aussi du chlorure ammonique, ce qui arrive souvent, ce dernier sel se volatiliserait pendant qu'on fait rougir la masse sèche. Les chlorures métalliques pesés sont mis dans une bouteille susceptible d'être bien bouchée, et on les y traite par l'alcool absolu, qui ne dissout que le chlorure calcique, en laissant le chlorure barytique. Après avoir séparé la dissolution alcoolique de chlorure calcique du chlorure barytique, par la filtration, et lavé ce dernier sel avec de l'alcool absolu, on étend d'eau la liqueur filtrée, et on la chauffe doucement jusqu'à ce que l'alcool soit volatilisé: ensuite on précipite la chaux par l'oxalate ammonique, et l'on traite l'oxalate calcique obtenu de la manière qui a été exposée précédemment. On peut aussi, ce qui est plus simple, précipiter la chaux de la dissolution alcoolique par l'acide sulfurique, et laver le sulfate calcique avec de l'alcool aqueux. Quant au chlorure barytique insoluble dans l'alcool, on le dissout dans l'eau, et l'on verse de l'acide sulfurique dans la dissolution, pour en précipiter du sulfate barytique.

Quelque soin qu'on ait apporté à cette méthode, elle ne donne cependant pas un résultat fort exact, parce que le chlorure barytique, même débarrassé de son eau de cristallisation, n'est pas totalement insoluble dans l'alcool absolu. Il y a, pour séparer la chaux de la baryte, une autre méthode qui donne un résultat plus exact, et qui mérite d'autant mieux la préférence sur la précédente, que, quand on y a recours, il importe peu dans quels acides les deux terres sont dissoutes, et si, en même temps qu'elles, il existe ou non des sels alcalins. Cette autre méthode consiste à étendre d'une grande quantité d'eau la liqueur dans laquelle les terres sont dissoutes, et à y verser ensuite de l'acide sulfurique, aussi long-temps qu'il continue à se produire un précipité. Du sulfate barytique

se précipite; le sulfate calcique, au contraire, qui n'est point insoluble, mais seulement peu soluble dans l'eau, reste dissous, quand on a étendu la liqueur d'une suffisante quantité d'eau. Si cette dernière n'était point assez abondante, le sulfate barytique précipité contient plus ou moins de sulfate calcique. Après avoir chauffé la liqueur et laissé au précipité le temps de bien se rassembler, on recueille ce dernier sur un filtre, et on le lave parfaitement avec de l'eau. Le lavage dure très-long-temps, lorsque le sulfate calcique est très-abondant dans le précipité, à cause du peu de solubilité de ce sel. Il est à peine nécessaire d'employer de l'eau chaude pour l'exécuter, car le sulfate calcique n'est pas plus soluble dans l'eau chaude que dans la froide. Après avoir bien lavé le sulfate barytique, on en détermine le poids; cela fait, on sature la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, et l'on précipite la chaux par l'oxalate ammonique. L'oxalate calcique est traité ensuite comme il a été dit plus haut.

Lorsqu'on emploie cette méthode pour séparer la baryte de la chaux, la liqueur de laquelle on précipite la baryte par l'acide sulfurique, peut être acide, sans inconvénient, attendu, que le sulfate barytique est insoluble dans tous les acides étendus. Mais elle ne doit pas contenir d'ammoniaque libre, parce qu'autrement la dissolution du sulfate calcique, exposée à l'air, déposerait peu à peu du carbonate calcique sur les parois du vase, ce qui pourrait augmenter le poids du sulfate barytique, si ce dernier n'avait point encore été séparé par la filtration de la dissolution du sulfate calcique. Lors donc qu'une liqueur de ce genre contient de l'ammoniaque libre, il faut sursaturer celle-ci avec un acide.

Manière de séparer la chaux de la strontiane et de la baryte.—Lorsqu'on a de la chaux à séparer de la baryte et de la strontiane, on procède souvent de la manière suivante. On précipite les trois terres ensemble, à l'état de

carbonate, par le moyen du carbonate ammoniacal avec lequel on a mêlé un peu d'ammoniaque pure, en ayant soin de chauffer la liqueur; on dissout ensuite les carbonates dans de l'acide hydrochlorique, on évapore la dissolution jusqu'à siccité, et l'on fait rougir la masse sèche; puis, on traite celle-ci par l'alcool absolu, qui laisse le chlorure barytique sans y toucher, tandis qu'il dissout les chlorures strontianique et calcique. On mêle alors la dissolution alcoolique avec de l'eau, et l'on évapore doucement l'alcool : après quoi on verse de l'acide nitrique dans la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on obtient ainsi des nitrates, qu'on traite comme il a été dit précédemment.

Il est mieux cependant de prendre la liqueur qui tient les trois terres en dissolution, d'en précipiter d'abord la baryte par le moyen de l'acide hydrofluosilicique, de filtrer, d'ajouter de l'acide sulfurique à la liqueur filtrée, de l'évaporer jusqu'à siccité, et de faire rougir la masse sèche, ce qui procure du sulfate strontianique et du sulfate calcique. On mêle ensuite ces deux sels, dans un creuset de platine, avec le triple de leur poids de carbonate sodique ou potassique, et on fait fondre le tout; on verse de l'eau sur la masse fondue, et on obtient un résidu insoluble, qui est composé de carbonate strontianique et de carbonate calcique. Pour séparer les deux terres l'une de l'autre, on procède comme il a été dit p. 18.

Manière de séparer la chaux des alcalis.—Il est très-facile de séparer la chaux des trois alcalis fixes. On précipite la chaux de la liqueur par l'oxalate ammonique, et après avoir séparé la liqueur de l'oxalate calcique par la filtration, on l'évapore jusqu'à siccité, après quoi on fait rougir la masse sèche dans un creuset de platine taré, et on la pèse. On obtient ainsi l'alcali fixe combiné avec l'acide auquel il était uni dans la liqueur, quand toutefois ces deux corps produisent ensemble une combinaison indécomposable par la chaleur; si, par exemple, la

chaux et l'alcali étaient dissous dans de l'acide hydrochlorique, on obtient du chlorure potassique, du chlorure sodique, etc. Les sels ammoniques, qui étaient dissous dans la liqueur, comme, par exemple, l'oxalate ammonique mis en excès, ou du chlorure ammonique, sont détruits ou volatilisés par l'action du feu. Cependant il faut procéder avec une circonspection toute particulière quand la chaux a été précipitée par l'oxalate ammonique d'une liqueur qui contenait de l'acide sulfurique ou du sulfate ammonique. Si la quantité de sulfate ammonique est considérable, il est difficile d'éviter une perte. Le sulfate ammonique entre en fusion et se décompose avec projection, avant de se volatiliser. Il est à propos d'évaporer dans une capsule de platine un peu grande la liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration, et de faire rougir la masse sèche, dans cette capsule, jusqu'à ce que presque tous les sels ammoniques soient dissipés; ensuite on verse avec circonspection le sulfate alcalin obtenu dans une petite capsule de platine tarée ou dans un creuset de platine; on lave la grande capsule avec de l'eau, on met aussi l'eau de lavage dans la petite, puis on évapore le tout jusqu'à siccité, et on pèse le résidu, après l'avoir fait rougir. Pendant la calcination, il est nécessaire, pour chasser complètement un excès d'acide sulfurique, d'employer un peu de carbonate ammoniacal, ainsi qu'il a été dit plus haut, p. 21.

VII. MAGNÉSIUM.

Détermination du magnésium et de la magnésie. — La séparation quantitative de la magnésie présente de nombreuses difficultés. La quantité de cette terre ne peut point être déterminée avec autant de précision que celle des substances dont il a été parlé jusqu'ici.

S'il se trouve de la magnésie dans une liqueur d'où l'on n'ait point d'autres substances à séparer quantitativement, et qu'il n'existe pas d'autre principe fixe qu'elle dans

cette liqueur, on évapore celle-ci jusqu'à siccité, et on fait rougir la masse sèche dans un creuset de platine taré, ce qui chasse tous les sels ammoniques, s'il y en avait dans la liqueur. On verse ensuite avec ménagement, sur la masse rougie, de l'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau, on évapore le tout jusqu'à siccité, et l'on fait rougir un peu le résidu, afin de dissiper l'acide sulfurique qui a pu être mis en excès. Le résidu est pesé; il consiste alors en sulfate magnésique neutre, d'après le poids duquel on peut calculer la quantité de la magnésie. S'il y avait déjà auparavant de l'acide sulfurique dans la liqueur, il n'est naturellement point nécessaire de sursaturer la masse sèche avec de l'acide sulfurique après la première calcination. Cependant, lorsque la liqueur contient des sels ammoniques, on ne doit jamais y ajouter d'acide sulfurique qu'après le dégagement de ces sels, parce qu'autrement il se formerait du sulfate ammonique, qu'il est difficile de chasser sans occasioner une perte dans le résidu, attendu qu'il commence par entrer en fusion, et qu'alors il éclabousse beaucoup.

Si, en même temps que la magnésie, il existe dans la liqueur d'autres principes constituans fixes, comme, par exemple, des sels potassiques, et qu'on n'ait besoin que de déterminer la quantité de la seule magnésie, on précipite celle-ci à l'état de carbonate magnésique, par le moyen d'une dissolution de carbonate potassique. Mais comme le carbonate magnésique neutre, qui devrait être précipité par le carbonate potassique neutre, éprouve, de la part de l'eau, une décomposition dont le résultat est de donner naissance à du bicarbonate magnésique soluble dans ce liquide, il faut, pour éviter cet inconvénient, faire bouillir la dissolution magnésique avec un excès de carbonate potassique. Cependant, comme il pourrait rester un peu de magnésie en dissolution, si l'on ne prolongeait pas assez l'ébullition, il est à propos, après qu'on

a versé un excès de carbonate potassique dans la liqueur magnésique, qu'on a fait bouillir le tout ensemble, et que la plus grande partie de la magnésie s'est déjà séparée, d'évaporer le liquide jusqu'à siccité, à une forte chaleur, dans une capsule de porcelaine, ou mieux encore de platine, en ayant soin, afin d'éviter toute perte qui pourrait résulter de la projection, de remuer la masse, principalement sur la fin. On verse sur le résidu sec de l'eau bouillante, qui laisse du carbonate magnésique non dissous. On réunit ce sel sur un filtre, et on le lave avec de l'eau bouillante. Le lavage doit se faire, autant que possible, sans interruption, et ne pas durer non plus trop long-temps, parce que le carbonate magnésique n'est pas absolument insoluble dans l'eau : cependant, il se dissout plus difficilement dans l'eau chaude que dans la froide, ce qui fait que l'eau dont on se sert pour le laver doit toujours être employée aussi chaude que possible. Après avoir lavé jusqu'à ce que quelques gouttes de l'eau de lavage, évaporées sur la feuille de platine, n'y laissent plus qu'une faible tache, on sèche le carbonate magnésique, on le fait rougir et on le pèse. Il perd son acide carbonique par la calcination, qu'on ne doit point par conséquent interrompre trop tôt.

La liqueur séparée du carbonate magnésique par la filtration, tient ordinairement encore une petite quantité de ce sel en dissolution. Pour déterminer cette quantité, on ajoute à la liqueur une dissolution de phosphate sodique, puis de l'ammoniaque pure ou du carbonate ammoniacal, et on laisse le tout en repos pendant long-temps, dans un endroit chaud. Il se forme alors un dépôt plus ou moins considérable de phosphate ammonico-magnésique bibasique, qui n'est rassemblé qu'au bout d'un assez long espace de temps sous la forme d'un précipité cristallin. D'après Berzelius, ce sel est totalement insoluble dans la liqueur qui contient du phosphate ammonique, mais il

se dissout en petite quantité dans l'eau pure, de sorte qu'on ne doit pas le laver trop long-temps. Après avoir lavé le précipité, on le fait sécher, puis rougir, ce qui en chasse l'eau et l'ammoniaque; il ne reste plus que du phosphate magnésique neutre. On admet ordinairement que le précipité calciné contient exactement 40 pour cent de magnésie, tandis que le phosphate magnésique neutre et anhydre ne contient que 36, 67 pour cent de cette terre. Cependant, comme le sel est un peu soluble dans l'eau, et comme il résulte une perte du lavage, cette perte se trouve compensée d'une manière aproximative en admettant 40 pour cent de magnésie dans le sel calciné. La détermination quantitative de la magnésie serait incertaine, si l'on en précipitait la totalité à l'état de phosphate ammonico-magnésique bibasique. Mais quand on précipite cette terre par le carbonate potassique, comme il a été dit plus haut, qu'ensuite on précipite, à l'état de phosphate ammonico-magnésique bibasique, les traces qui peuvent en rester encore dans la dissolution, et qu'on admet 40 pour cent de magnésie dans le résidu calciné, la quantité de la terre se trouve déterminée avec toute la précision à laquelle il est possible d'arriver aujourd'hui. Si néanmoins l'évaporation de la liqueur magnésique ne pouvait point être exécutée aussitôt après l'addition du carbonate potassique en excès, il pourrait bien se faire qu'une perte résultât de l'efflorescence des sels. Dans ce cas, il est préférable de précipiter la magnésie de la liqueur au moyen d'une dissolution de phosphate sodique, avec une addition d'ammoniaque, et de calculer la quantité de cette terre d'après le phosphate magnésique obtenu après la calcination, en admettant 36, 67 pour cent de magnésie dans ce sel.

Quand on précipite la magnésie par le carbonate potassique, il faut observer plusieurs précautions, de la négligence desquelles résultent ordinairement des erreurs

très-graves. Si la liqueur magnésique contient des quantités considérables de chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, la totalité de la magnésie n'est précipitée par le carbonate potassique qu'après que ce dernier a décomposé les sels ammoniques. Mais cette décomposition n'a lieu d'une manière complète qu'autant qu'on ajoute un excès de carbonate potassique et qu'on fait subir une ébullition prolongée au tout. Si l'on a évaporé la liqueur jusqu'à siccité parfaite, toute l'ammoniaque a été volatilisée sous la forme de carbonate ammoniacal, qui a la même odeur que l'alcali pur. Mais ceux qui manquent d'habitude se trompent souvent dans la quantité de carbonate potassique qu'ils ajoutent. Pour reconnaître si l'on en a mis assez dans la liqueur magnésique, on chauffe celle-ci jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'odeur d'ammoniaque pendant l'action de la chaleur, après quoi on y ajoute de nouveau un peu de carbonate potassique. Si alors, en remettant la liqueur sur le feu, elle répand encore l'odeur de l'ammoniaque, c'est une preuve qu'elle ne contenait point une suffisante quantité de carbonate potassique. Il faut que l'eau qu'on verse sur la masse évaporée jusqu'à siccité, bleuisse fortement le papier de tournesol. Si ce papier ne change pas de couleur, on doit ajouter une nouvelle quantité de carbonate potassique, et répéter l'évaporation jusqu'à siccité.

Au carbonate potassique, on peut, dans tous les cas, substituer la potasse pure, qui précipite même mieux la magnésie. Mais alors on obtient de la magnésie pure, qui est plus soluble dans l'eau que le carbonate magnésique, quoique, de même que ce dernier, elle se dissolve moins aisément dans l'eau chaude que dans la froide.

Le carbonate sodique ne peut pas être employé avec le même résultat que le carbonate potassique. Le carbonate magnésique forme avec lui, d'après Mosander, un sel double, qui ne se décompose point quand on fait bouillir

la liqueur, ou qu'on l'évapore jusqu'à siccité, comme il arrive, en pareille circonstance, au sel double de carbonate potassique et de carbonate magnésique. L'eau de lavage dissout aussi une plus grande quantité du premier de ces deux sels doubles; mais, malgré cette circonstance, on obtiendrait un grand excès, dans les analyses, si l'on se servait du carbonate sodique pour précipiter la magnésie.

Comme il est déjà fort difficile de déterminer exactement la quantité de la magnésie lorsqu'elle existe seule dans une liqueur, les difficultés augmentent encore beaucoup quand il s'agit de la séparer quantitativement d'autres substances.

Manière de séparer la magnésie de la chaux. — Lorsqu'une liqueur contient de la chaux et de la magnésie, il y a, pour séparer ces deux terres, plusieurs méthodes parmi lesquelles les suivantes sont celles qu'on emploie le plus fréquemment.

Si la liqueur contenant de la chaux et de la magnésie, renferme en outre du chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, ce qui arrive fort souvent, on l'étend convenablement avec de l'eau, et l'on y ajoute ensuite de l'ammoniaque pure, en aussi faible excès que possible cependant. Lorsqu'elle ne contient pas de sels ammoniques, on y ajoute une dissolution de chlorure ammonique. Cependant, si elle est acide, cette addition n'est pas nécessaire non plus, parce qu'il se forme assez de sel ammonique par la saturation avec de l'ammoniaque. L'ammoniaque ne produit pas de précipité quand il y a assez de sels ammoniques. S'il s'en produit un, par défaut d'une suffisante quantité d'un sel ammonique, on le dissout à l'aide d'un acide, par exemple de l'acide hydrochlorique, et l'on sursature de nouveau la liqueur avec de l'ammoniaque, dont l'addition ne détermine plus alors de précipité. Cela fait, on précipite la chaux de la liqueur par l'acide oxalique ou par l'oxalate ammonique,

comme il a été dit p. 16. La magnésie n'est point précipitée par là, attendu que la présence des sels ammoniques s'y oppose, quoique l'oxalate magnésique soit par lui-même à peu près insoluble dans l'eau. Après avoir séparé l'oxalate calcique par la filtration, on précipite la magnésie de la liqueur filtrée au moyen soit du carbonate potassique, soit d'une dissolution de phosphate sodique, avec une addition d'ammoniaque, d'après les méthodes qui ont été décrites précédemment.

Une autre méthode, indiquée par R. Phillips et Cooper, est celle-ci. Lorsque la liqueur qu'on analyse, outre de la chaux et de la magnésie, contient encore d'autres principes constituans fixes, comme, par exemple, des alcalis, on précipite les deux terres par le carbonate potassique, en évaporant la liqueur jusqu'à siccité; ensuite on verse de l'eau chaude sur la masse sèche, et on lave les carbonates terreux avec de l'eau bouillante, puis on les sursature avec ménagement d'acide sulfurique étendu, on évapore le tout à siccité, et on fait rougir faiblement le résidu sec, dans un creuset de platine taré, afin d'expulser complètement l'acide sulfurique en excès. Si, au contraire, la dissolution ne contient point de principes fixes avec la chaux et la magnésie, et que ces terres y soient combinées avec des acides susceptibles d'être dissipés par l'acide sulfurique, on l'évapore jusqu'à siccité, on fait rougir le résidu sec, quand il contient des sels ammoniques, afin de volatiliser ceux-ci, on le traite ensuite par l'acide sulfurique, et on le fait rougir de nouveau, pour chasser l'excès d'acide sulfurique. La masse rougie est pesée, et mise en digestion avec une dissolution saturée de sulfate calcique. Cette dissolution ne dissout que le sulfate magnésique, et laisse le sulfate calcique, qu'on lave avec une dissolution saturée de sulfate calcique, jusqu'à ce qu'on croie qu'il ne contient plus de sulfate magnésique. Cela fait, on rougit le sulfate calcique res-

tant, et on le pèse. La différence de poids indique la quantité du sulfate magnésique, et d'après le poids des sulfates, on calcule la quantité des terres qu'ils contiennent. Cette méthode, qu'on peut employer avec beaucoup d'avantage dans certains cas, est un peu moins sûre que celle qui a été décrite en premier lieu. On ne peut pas savoir quand tout le sulfate magnésique est enlevé par le lavage, et même alors le filtre sur lequel on lave le sulfate calcique, reste imbibé d'une dissolution de ce sel, ce qui doit nécessairement augmenter un peu le poids de celui qu'on obtient.

Une troisième méthode de séparer l'une de l'autre la magnésie et la chaux, consiste à les dissoudre toutes deux dans un acide, et de préférence dans l'acide hydrochlorique, puis à verser dans la dissolution acide d'abord de l'acide sulfurique, ensuite assez d'alcool pour que celui-ci soit amené au degré d'un esprit très-faible. Le sulfate calcique produit, qui est tout-à-fait insoluble dans cette liqueur, est lavé avec de l'alcool aussi faible que de l'eau-de-vie, et qui ne peut ni précipiter le sulfate magnésique, ni non plus dissoudre le sulfate calcique; la liqueur séparée de ce dernier par la filtration, est chauffée pendant long-temps, afin d'en chasser l'alcool par l'action d'une faible chaleur, après quoi on en précipite la magnésie. Si les deux terres étaient contenues dans une liqueur fort étendue, il faudrait concentrer celle-ci par l'évaporation, jusqu'à ce que l'alcool qu'on y ajoute formât avec elle un esprit-de-vin faible. Cependant il est nécessaire que la liqueur, après l'addition de l'acide sulfurique, ne contienne pas d'autre substance insoluble dans l'alcool affaibli que le sulfate calcique. Cette méthode convient surtout dans le cas où les deux terres qu'il s'agit de séparer sont combinées avec de l'acide phosphorique, ou quand la liqueur dans laquelle elles sont dissoutes contient de l'acide phosphorique. Mais, dans ce cas, il faut, après avoir séparé le sulfate calcique et fait évaporer l'al-

cool, précipiter la magnésie à l'état de phosphate ammonico-magnésique bibasique.

D'autres méthodes propres à séparer la chaux de la magnésie, peuvent être passées ici sous silence, attendu qu'elles ne donnent point un résultat aussi certain que celles qui viennent d'être décrites.

Manière de séparer la magnésie de la strontiane et de la baryte.—On n'éprouve aucune difficulté à séparer la magnésie de la strontiane et de la baryte. Ces terres sont-elles contenues dans une liqueur, on précipite la baryte et la strontiane à l'état de sulfates, après quoi, ou bien l'on détermine comme sulfate magnésique la magnésie tenue en dissolution dans la liqueur filtrée, ou bien, par le moyen du carbonate potassique, on la précipite ainsi qu'il a été dit précédemment. Le sulfate strontianique n'étant pas aussi complètement insoluble dans l'eau que le sulfate barytique, la baryte est beaucoup plus facile à séparer de la magnésie, par cette méthode, que la strontiane.

Maniere de séparer la magnésie des alcalis.—Il est fort difficile de séparer la magnésie des alcalis fixes. On convertit cette terre et l'alcali fixe en sulfates, ce qui peut se faire aisément. Si l'alcali et la magnésie sont dissous dans une liqueur qui ne contienne pas d'acide sulfurique, mais dans laquelle il y ait des sels ammoniques, on évapore la dissolution jusqu'à siccité, on fait rougir le résidu jusqu'à ce que les sels ammoniques soient dissipés, et on traite la masse rougie par l'acide sulfurique. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur, avant d'avoir dissipé les sels ammoniques, il se produit trop de sulfate ammonique, dont l'expulsion par la chaleur rouge entraîne presque toujours une perte de la masse restante. Le sulfate alcalin et le sulfate magnésique sont faiblement rougis, pour chasser l'excès d'acide sulfurique. Afin de convertir complètement le bisulfate alcalin en carbonate alcalin neutre, on traite ensuite la masse par une petite quantité de carbonate

ammoniacal, ainsi qu'il a été dit p. 2. Les sulfates neutres alcalin et magnésique sont pesés et dissous dans de l'eau ; à la dissolution on en ajoute une d'acétate barytique, jusqu'à ce que la totalité de l'acide sulfurique soit précipitée à l'état de sulfate barytique. On chauffe le tout, on sépare le sulfate barytique par la filtration, on évapore la liqueur filtrée jusqu'à siccité, et l'on fait rougir la masse sèche dans une capsule de platine. Par là les acétates se convertissent en carbonates, et le carbonate magnésique perd son acide carbonique en totalité ou en partie, suivant que la calcination a été plus ou moins forte. On verse de l'eau chaude sur la masse rougie ; ce liquide ne dissout que le carbonate alcalin, et les carbonates barytique et magnésique restent. On sépare la dissolution du carbonate alcaline, par la filtration, de ce résidu, qu'on lave avec de l'eau chaude ; le lavage ne doit pas durer trop long-temps, parce que les carbonates barytique et magnésique ne sont point absolument insolubles dans l'eau. La liqueur alcaline est évaporée jusqu'à siccité ; on fait rougir le résidu sec, on le pèse, et on le convertit en chlorure métallique ou en sulfate alcalin, parce qu'il est alors plus facile de le peser. Les carbonates barytique et magnésique qui sont restés sans se dissoudre, sont dissous dans de l'acide hydrochlorique, et l'on précipite la baryte de la dissolution par le moyen de l'acide sulfurique ; après quoi on sépare le sulfate barytique par la filtration, et on évapore la liqueur jusqu'à siccité. Le résidu sec est rougi au feu et pesé ; il consiste uniquement en sulfate magnésique. Si maintenant on ajoute le poids du sulfate alcalin à celui du sulfate magnésique, la somme doit être égale à celle qu'on avait obtenue avant la séparation des deux corps.

On voit que cette méthode est fort compliquée, et qu'elle ne peut pas donner de résultat d'une exactitude absolue, parce que les carbonates barytique et magnési-

que ne sont point totalement insolubles dans l'eau. Au reste, quand on l'emploie, c'est encore la potasse qui se sépare le mieux de la magnésie. La séparation de la soude et de la lithine s'effectue d'une manière moins rigoureuse. La soude, quand elle est à l'état de carbonate, forme bien avec le carbonate magnésique un sel double, qui se décompose par l'action de la chaleur rouge, en sorte que l'eau employée pour laver le résidu dissout du carbonate sodique, et laisse de la magnésie; mais il peut bien se faire qu'alors il y ait plus de magnésie dissoute, qu'il ne s'en dissoudrait dans l'eau seulement. Quant à la lithine, ce qui empêche qu'on puisse la séparer d'une manière parfaitement exacte par la méthode dont on vient de lire la description, c'est que le carbonate lithique est fort peu soluble dans l'eau. Le mieux est donc, quand on n'a que de la lithine seule à séparer de la magnésie, de précipiter cette dernière au moyen d'une dissolution de carbonate sodique, d'évaporer le tout jusqu'à siccité, de verser de l'eau chaude sur la masse sèche, de séparer par la filtration le sel double de carbonate sodique et de carbonate magnésique, qui ne s'est pas dissous, de laver ce sel avec de l'eau chaude, et de le faire rougir, ce qui le décompose. La masse calcinée est ensuite traitée par l'eau, qui dissout du carbonate sodique et laisse de la magnésie, dont on détermine le poids. Prenant alors la liqueur qui a été séparée du sel double par la filtration, on en précipite la lithine, à l'état de phosphate sodico-lithique, par le procédé qui a été indiqué p. 9.

On a moins de peine à séparer les alcalis fixes de la magnésie, lorsque ces bases sont combinées avec de l'acide nitrique. On calcine les nitrates, ce qui peut se faire dans un creuset de platine, en ajoutant un peu de carbonate ammoniacal sec à la masse, après qu'elle a subi la première action de la chaleur, et poussant ensuite le feu avec ménagement. La calcination étant terminée, on traite le ré-

ammonique, attendu que la saturation de l'acide par l'ammoniaque donnera naissance à assez d'un sel ammonique pour maintenir la magnésie dissoute après l'addition de l'alcali volatil. L'alumine est recueillie sur un filtre et lavée; il n'y a pas besoin cependant de la laver d'une manière complète, car elle n'est point parfaitement pure, et contient encore un peu de magnésie. Lors même qu'on a préalablement ajouté une très-grande quantité de chlorure ammonique à la liqueur, on ne saurait éviter la précipitation d'un peu de magnésie, que l'alumine entraîne, suivant toute vraisemblance, en raison d'une affinité chimique qu'elle a pour elle. Afin de séparer cette petite quantité de magnésie, il faut traiter l'alumine par la dissolution de potasse pure, tandis qu'elle est encore humide. Le mieux, sous ce rapport, est de mettre le filtre humide, avec l'alumine, dans un verre à patte, et de dissoudre cette dernière dans de l'acide hydrochlorique, en évitant toutefois d'ajouter un trop grand excès de celui-ci. On filtre ensuite la liqueur, et on lave parfaitement le filtre. A la dissolution dans l'acide hydrochlorique, on ajoute de la dissolution de potasse en excès, et l'on chauffe le tout dans une capsule en porcelaine, ou mieux en platine. L'alumine est dissoute par la lessive potassique, tandis que la petite quantité de magnésie reste sans se dissoudre. La dissolution s'opère même à froid; mais il vaut toujours mieux employer le concours de la chaleur, afin que la séparation ait lieu d'une manière complète. La petite quantité de magnésie est recueillie sur un filtre et lavée; après quoi on l'introduit, avec le filtre humide, dans de l'acide hydrochlorique, qui la dissout. On lave bien le filtre, et l'on ajoute la dissolution de la petite quantité de magnésie à la liqueur contenant la plus grande partie de cette terre, qu'on a, dans le principe, séparée par la filtration du précipité auquel l'ammoniaque avait donné naissance. En mêlant les deux liqueurs l'une avec l'autre, on

réunit la totalité de la magnésie, qu'on précipite ainsi qu'il a été dit dans le paragraphe consacré à la détermination de cette terre. Il reste encore à déterminer la quantité de l'alumine tenue en dissolution par la lessive potassique. On verse dans cette dissolution assez d'acide hydrochlorique pour que l'alumine précipitée au premier moment se redissolve dans un léger excès de cet acide. L'alumine est ensuite précipitée de la dissolution dans l'acide hydrochlorique par l'ammoniaque, ou mieux par le carbonate ammoniacal. Cette méthode, pour précipiter l'alumine de sa dissolution dans la potasse, est bien préférable à une autre qui coûte moins cher et qu'on emploie ordinairement. Celle-ci consiste à verser une dissolution de chlorure ammonique dans la dissolution alcaline de l'alumine ; la potasse se trouve convertie par là en chlorure potassique, l'alumine se précipite, et l'ammoniaque devient libre. Mais la grande quantité de l'ammoniaque peut faire qu'un peu d'alumine reste en dissolution ; l'alumine entraîne aussi, suivant Berzelius, un peu de potasse, d'où résulte une augmentation de poids.

Une autre méthode pour séparer l'alumine de la magnésie pourrait consister à dissoudre les deux terres dans un acide, par exemple, dans de l'acide hydrochlorique, en évitant toutefois de mettre un excès de cet acide, à verser dans la dissolution un excès de dissolution de potasse pure, et à chauffer le tout ; l'alumine se dissoudrait, et la magnésie resterait. Mais, malgré sa brièveté, cette méthode n'est nullement préférable à celle dont je viens de donner la description, parce qu'en présence d'une grande quantité de magnésie, l'alumine ne peut être complètement séparée de cette terre par la potasse. Il est donc toujours mieux de commencer par séparer de l'alumine la plus grande partie de la magnésie, et ensuite de dissoudre la première de ces deux bases dans de la potasse. Cependant lorsqu'on n'a que des quantités très-faibles de magnésie à

séparer de quantités fort considérables d'alumine, on peut avoir recours à la seconde méthode.

Une troisième méthode pour séparer l'alumine de la magnésie, consiste à verser une dissolution de bicarbonate potassique dans la dissolution étendue d'eau de ces deux terres. Il se produit ainsi une vive effervescence, l'alumine est précipitée complètement, et la magnésie reste dissoute. On lave le précipité. Ordinairement on le sèche ensuite, on le fait rougir, et on en détermine la quantité. Cependant j'ai déjà dit plus haut qu'il est plus exact, après avoir précipité l'alumine par un sel potassique, de la redissoudre dans de l'acide hydrochlorique, et de la précipiter de cette dissolution au moyen de l'ammoniaque, ou mieux du carbonate ammoniacal. Lors donc qu'on a lavé suffisamment l'alumine précipitée, on met le filtre humide avec le précipité dans un verre à patte, on dissout ce dernier dans de l'acide hydrochlorique, on filtre la dissolution, on lave bien le filtre, et on précipite de nouveau l'alumine. Quant à la dissolution de la magnésie, on l'évapore jusqu'à siccité, ce qui convertit le bicarbonate potassique en carbonate simple, et ensuite on traite la masse sèche, pour en séparer la magnésie, comme il a été dit précédemment.

Manière de séparer l'alumine de la chaux. — Il n'y a aucune difficulté à séparer l'alumine de la chaux. La dissolution de ces deux terres est sursaturée avec de l'ammoniaque pure, qui ne précipite que l'alumine seule. Mais il faut observer ici une précaution, de la négligence de laquelle pourraient fort souvent résulter de graves erreurs dans des analyses quantitatives. On sait en effet que la chaux n'est point précipitée par l'ammoniaque; cependant lorsqu'on sursature avec de l'ammoniaque une dissolution qui contient de la chaux, la liqueur attire l'acide carbonique de l'air au bout d'un laps de temps plus ou moins long, et des cristaux de carbonate calcique, semblables à des

grains de sable, se déposent sur les parois du verre. La formation plus ou moins rapide de ces cristaux dépend du plus ou moins d'excès de l'ammoniaque, ou du plus ou moins d'eau dont la dissolution se trouve étendue. Par conséquent, lorsqu'on veut séparer l'alumine de la chaux au moyen de l'ammoniaque, il faut éviter de mettre un grand excès de cet alcali; on doit, en outre, recueillir aussi promptement que possible, sur un filtre, l'alumine qui s'est précipitée, afin qu'il ne s'y mêle point de carbonate calcique; il faut enfin, pendant la filtration, tenir l'entonnoir couvert avec une plaque de verre, afin d'éviter autant que possible le contact de l'air atmosphérique. On verse ensuite de l'oxalate ammonique dans la liqueur séparée de l'alumine par la filtration, pour en précipiter la chaux. On pèse alors l'alumine, après l'avoir calcinée, on verse un peu d'eau dessus, et l'on y ajoute de l'acide hydrochlorique concentré; s'il se produit une effervescence, on conclut de là qu'elle contient du carbonate calcique.

Manière de séparer l'alumine de la magnésie et de la chaux. — Lorsqu'on a de l'alumine à séparer de la chaux et de la magnésie, on ajoute ordinairement du chlorure ammonique à la dissolution, et on précipite ensuite l'alumine par le moyen de l'ammoniaque pure. Si la dissolution est très-acide, l'addition du chlorure ammonique n'est point nécessaire, parce que la sursaturation avec l'ammoniaque produit assez de sel ammonique. On filtre rapidement l'alumine précipitée, afin qu'il ne puisse pas s'y mêler de carbonate calcique. On verse de l'oxalate ammonique dans la liqueur filtrée, pour en précipiter la chaux. La liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration contient alors la plus grande partie de la magnésie; une petite partie de cette terre s'est précipitée avec l'alumine. On dissout cette dernière dans une dissolution de potasse pure, comme il a été dit précédemment, et l'on en sépare ainsi la petite quantité de magnésie,

qu'on dissout dans de l'acide hydrochlorique. On réunit cette dissolution à la liqueur qui a été séparée par la filtration du précipité d'oxalate calcique, et qui contient la plus grande partie de la magnésie. La magnésie est alors précipitée par le moyen du carbonate potassique, de la manière qui a été prescrite plus haut.

Une seconde méthode pour séparer ces terres, consiste à verser dans la dissolution une dissolution de bicarbonate potassique, à l'aide de laquelle on cherche à précipiter seulement l'alumine, en conservant la chaux et la magnésie dissoutes. La liqueur séparée de l'alumine par la filtration est évaporée jusqu'à siccité. Lorsqu'ensuite on traite la masse sèche par de l'eau chaude, il reste du carbonate calcique et du carbonate magnésique, qu'on sépare l'un de l'autre par l'une des méthodes qui ont été décrites quand j'ai parlé de la détermination de la magnésie. Dans ce cas, cependant, la plus avantageuse des méthodes est celle qui consiste à convertir les deux terres en sulfates, et à les séparer l'une de l'autre par la dissolution de sulfate calcique. Il faut encore remarquer, relativement à cette séparation de l'alumine d'avec la chaux et la magnésie, qu'on ne peut y avoir recours que quand la quantité de chaux est extrêmement peu considérable. Au moyen du bicarbonate potassique, la chaux et la magnésie sont transformées en bicarbonates. Le bicarbonate magnésique est assez soluble dans l'eau, tandis que le bicarbonate calcique y est fort peu soluble. Ainsi donc, quand la quantité de chaux est un peu considérable, il faut étendre la dissolution de beaucoup d'eau, avant d'y ajouter du bicarbonate potassique, et malgré cette précaution on a toujours à craindre que l'alumine précipitée ne contienne du carbonate calcique.

Manière de séparer l'alumine de la strontiane. — Pour séparer l'alumine de la strontiane, on se sert de l'ammoniaque pure, de même que pour séparer l'alumine de la chaux. Les mêmes précautions sont également nécessaires

dans ce cas. Il faut filtrer très-rapidement l'alumine précipitée, afin qu'il ne s'y mêle point de carbonate strontianique, car les dissolutions de strontiane, lorsqu'elles sont mêlées avec de l'ammoniaque, attirent l'acide carbonique de l'air atmosphérique, comme celles de la chaux le font en pareille circonstance.

Manière de séparer l'alumine de la baryte. — On sépare l'alumine de la baryte par le moyen de l'acide sulfurique, qui précipite cette dernière. La liqueur étant filtrée, pour obtenir le sulfate barytique à part, on y verse de l'ammoniaque ou du carbonate ammoniacal, qui en précipite l'alumine.

Manière de séparer l'alumine des alcalis. — On sépare l'alumine des alcalis fixes à l'aide de l'ammoniaque ou du carbonate ammoniacal, qui précipite la terre. La liqueur ayant été filtrée, on l'évapore jusqu'à siccité, puis on fait rougir la masse sèche dans un creuset de platine taré. La calcination dissipe le sel ammonique auquel l'ammoniaque avait donné naissance en s'unissant à l'acide avec lequel l'alumine était combinée, et l'alcali reste avec l'acide auquel il était uni, dans la dissolution, avant d'avoir été séparé de l'alumine. Si l'acide avec lequel l'alumine et l'alcali se trouvaient combinés est de l'acide sulfurique, il faut encore avoir soin, en faisant rougir le sulfate alcalin, de le traiter par du carbonate ammoniacal, ainsi qu'il a été dit p. 2.

Manière de séparer l'alumine de la magnésie, de la chaux et des alcalis. — Quand il s'agit de séparer l'alumine de la magnésie, de la chaux et d'un alcali fixe, ce qui arrive souvent, surtout dans les analyses de substances minérales, on commence par ajouter du chlorure ammonique à la dissolution de ces substances, après quoi on y verse de l'ammoniaque pure, qui précipite l'alumine, avec un peu de magnésie. Si la dissolution est très-acide, on n'a pas besoin d'ajouter de chlorure ammonique. On filtre rapidement le précipité, afin qu'il ne s'y mêle point de

carbonate calcique. La chaux est précipitée de la liqueur filtrée par le moyen de l'oxalate ammonique. On sépare ensuite la petite quantité de magnésie qui s'est précipitée en même temps que l'alumine, à l'aide d'une dissolution de potasse; on la dissout dans un acide, et l'on ajoute la dissolution à la liqueur qui a été séparée de l'oxalate calcique par la filtration. On évapore cette liqueur jusqu'à siccité, et on fait rougir la masse sèche, afin de dissiper les sels ammoniques; puis on ajoute avec circonspection de l'acide sulfurique, on chauffe le tout, et on finit par le faire rougir doucement. Quant à séparer le sulfate magnésique du sulfate alcalin, on s'y prend pour cela comme il a été dit précédemment, p. 32.

IX. GLUCIUM.

Détermination du glucium et de la glucine. — La glucine est complètement précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque pure. Le précipité a beaucoup de ressemblance avec l'alumine précipitée. Il est également très-volumineux, mais il se resserre beaucoup par l'effet de la dessiccation.

Manière de séparer la glucine de l'alumine. — Pour séparer la glucine de l'alumine, on met à profit sa solubilité dans les carbonates alcalins, parmi lesquels on choisit le carbonate ammoniacal. La séparation peut s'effectuer par deux méthodes différentes.

Suivant l'une de ces méthodes, on ajoute une dissolution concentrée de carbonate ammoniacal à la liqueur qui contient l'alumine et la glucine; on bouche le flacon, et on laisse le tout reposer pendant quelque temps, en le remuant fréquemment. Il est nécessaire de mettre le carbonate ammoniacal en très-grand excès, parce qu'une petite quantité de ce réactif précipite la glucine, et qu'il n'y en a qu'une très-grande proportion qui redissolve peu à peu le précipité produit dans les premiers momens. On verra donc le volumineux précipité qui se forme après l'addition du car-

bonate ammoniacal en excès, diminuer d'une manière graduelle, parce que la glucine se dissout peu à peu. On rassemble ensuite l'alumine sur un filtre, on la lave, et on en détermine le poids, après l'avoir séchée et l'avoir fait rougir au feu. La liqueur séparée de l'alumine par la filtration, est évaporée jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine ou mieux de platine. A mesure que le carbonate ammoniacal se volatilise, la glucine se précipite et trouble la liqueur. La masse sèche est composée de glucine et d'un sel que l'ammoniaque a produit avec l'acide auquel la glucine et l'alumine étaient unies. On fait rougir cette masse sèche, ce qui dissipe le sel ammonique, et ne laisse que la glucine seule, dont on détermine le poids.

La seconde méthode pour séparer la glucine de l'alumine, est celle-ci. On précipite les deux terres ensemble par le moyen de l'ammoniaque pure. Le volumineux précipité est réuni sur un filtre, puis enlevé de dessus ce filtre, qu'on traite ensuite par de l'acide hydrochlorique, et qu'on lave bien. Cette dissolution et le précipité humide sont mis ensemble dans une bouteille, et on les fait digérer, pendant un laps de temps assez long, avec un excès de carbonate ammoniacal, qui dissout peu à peu la glucine. Le reste de l'opération ne diffère point de ce qui a lieu dans la méthode précédente.

Lorsqu'il s'agit seulement de séparer la glucine de l'alumine, la première méthode est préférable à la seconde; mais on emploie celle-ci dans certains cas où l'on est obligé de précipiter les deux terres ensemble, afin de les débarrasser ainsi d'autres substances qui sont mêlées avec elles.

Manière de séparer la glucine de la magnésie. — On peut recourir, pour séparer la glucine de la magnésie, à la première des méthodes usitées pour séparer l'alumine de la magnésie, à celle dont j'ai donné la description p. 35, car la glucine, de même que l'alumine, est très-soluble dans une dissolution de potasse pure.

Manière de séparer la glucine de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des alcalis. — On sépare aussi la glucine de la chaux de la même manière précisément que l'alumine de la chaux, par le moyen de l'ammoniaque (p. 38); on s'y prend également de même pour la séparer de la strontiane, de la baryte et des alcalis fixes.

X. THORIUM.

Détermination du thorium et de la thorine. — La thorine est complètement précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque pure, ainsi que par une dissolution de potasse pure. Le précipité obtenu, surtout quand on s'est servi d'une dissolution de potasse pour le produire, est difficile à laver, comme celui qui consiste en alumine. Cependant il existe encore, d'après Berzelius, une manière particulière de précipiter la thorine, qui permet de la séparer d'autres substances mêlées avec elle. Si l'on ajoute du sulfate potassique sous forme solide à la dissolution de cette terre dans un acide, il ne se produit pas de précipité au premier abord; mais peu à peu la liqueur devient trouble, et, à mesure que le sel se dissout, il se dépose, tant au fond que sur les parois du verre, une poudre cristalline blanche, qui est du sulfate thorico-potassique. Quand la dissolution de thorine est neutre, ou très-concentrée, on n'obtient pas de cette manière la totalité de la thorine précipitée à l'état de sulfate thorico-potassique, parce que le sulfate potassique se couvre bientôt d'une croûte mince de sel double, qu'on n'en peut pas séparer complètement par l'agitation, et qui empêche la réaction de continuer à s'opérer. Cependant, lorsqu'on emploie une dissolution de sulfate potassique saturée par l'ébullition et chaude encore, et qu'on la verse dans la dissolution thorique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de trouble, après le refroidissement, la thorine se trouve précipitée en totalité, même lorsque la dissolution contenait un excès d'a-

cide. Il est bon, néanmoins, quand la dissolution thorique est fort acide, d'y verser de l'ammoniaque, pour l'amener presque au point de saturation, avant d'y ajouter le sulfate potassique. Le sulfate thorico-potassique doit être lavé avec une dissolution saturée et froide de sulfate potassique, dans laquelle ce sel est absolument insoluble. Après quoi, tandis qu'il est encore sur le filtre, on verse dessus de l'eau bouillante, qui le dissout sans laisser de résidu. On précipite ensuite la thorine de la dissolution par le moyen d'une dissolution de potasse pure.

Manière de séparer la thorine de l'alumine et de la glucine. — Cette séparation s'effectue au moyen d'une dissolution de potasse pure, dans laquelle les deux dernières terres sont solubles. La dissolution qui contient les terres est précipitée par un excès de dissolution de potasse, avec laquelle on fait encore bouillir le précipité de thorine que l'on obtient ainsi. On sépare ce dernier par la filtration, après quoi l'alumine et la glucine peuvent être précipitées de la liqueur alcaline filtrée, par les moyens qui ont été indiqués p. 37.

Manière de séparer la thorine de la magnésie. — Berzelius a opéré cette séparation en ajoutant à la dissolution acide des deux terres dans l'acide hydrochlorique de l'ammoniaque, qui précipite la thorine, tandis que la magnésie reste dissoute, à cause du chlorure ammonique qui s'est produit.

Manière de séparer la thorine de la chaux. — Cette séparation s'opère aisément par l'ammoniaque, lorsque les deux terres sont dissoutes. La thorine précipitée doit être filtrée rapidement, précaution sans laquelle, au contact de l'air, il pourrait s'y mêler du carbonate calcique.

Manière de séparer la thorine des alcalis. — Cette séparation s'exécute également au moyen de l'ammoniaque.

XI. YTTRIUM.

Détermination de l'yttrium et de l'yttria. — L'yttria peut

être précipitée de ses dissolutions par les alcalis purs. On peut, pour cela, recourir, dans la plupart des cas, à l'ammoniaque. Cependant, lorsque l'yttria est dissoute dans de l'acide nitrique, et surtout quand elle l'est dans de l'acide sulfurique, il ne faut se servir que de potasse pure, parce qu'en pareille circonstance l'ammoniaque précipite des sous-sels yttriques. Mais même en procédant de cette manière, il est presque impossible, suivant Wœhler, de débarrasser entièrement l'yttria du sulfate potassique.

Manière de séparer l'yttria de l'alumine et de la glucine. — On sépare l'yttria de l'alumine et de la glucine en chauffant la dissolution de ces terres avec une dissolution de potasse; l'alumine et la glucine sont dissoutes par cette dernière.

Manière de séparer l'yttria de la magnésie. — On peut séparer l'yttria de la magnésie par l'ammoniaque, après avoir ajouté du chlorure ammonique à la dissolution.

Manière de séparer l'yttria de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des alcalis. — Pour séparer l'yttria de ces bases, on emploie les mêmes moyens que pour séparer l'alumine de ces dernières.

XII. CÉRIUM.

Détermination du cérium et de ses oxides. — Les oxides du cérium peuvent être précipités de leurs dissolutions par l'ammoniaque pure. Mais il vaut encore mieux se servir pour cela d'une dissolution de potasse pure, attendu que, d'après Berzelius, l'ammoniaque ne précipite guère que des sous-sels. On sèche le précipité, on le fait rougir et on le pèse. Après la calcination, il n'est composé que d'oxide cérique, lors même que de l'oxide céreux le constituait avant cette opération. Lorsqu'il n'existe que de l'oxide céreux dans la substance qu'on analyse, on doit en calculer la quantité d'après celle de l'oxide cérique qu'on obtient.

Manière de séparer les oxides du cérium de l'yttria. — Suivant Berzelius, on emploie, pour séparer les oxides du cérium de l'yttria, avec laquelle ils sont très-souvent mêlés, un procédé semblable à celui qui peut servir pour séparer la thorine de plusieurs substances. A la dissolution contenant l'yttria et les oxides du cérium, ou seulement l'un d'eux, qu'elle soit acide ou neutre, on ajoute un croûte de sulfate potassique cristallisé. Le mieux, dans ce cas, est que la croûte saline dépasse un peu le niveau de la liqueur, afin que toutes les parties de celle-ci puissent être saturées de sulfate potassique. Les oxides du cérium et l'yttria ont la propriété de produire des sels doubles en se combinant avec la potasse et l'acide sulfurique; mais, parmi ces sels doubles, celui qui résulte de l'yttria est soluble, tandis que ceux auxquels les oxides du cérium donnent naissance, sont insolubles dans une dissolution saturée de sulfate potassique. Le précipité déterminé par les oxides du cérium est pulvérulent; il a une couleur blanche quand il contient de l'oxide céreux, et une couleur citrine lorsqu'il contient de l'oxide cérique. On lui laisse le temps de se réunir, et on le recueille sur un filtre au bout de vingt-quatre heures, quand la dissolution est saturée de sulfate potassique: ensuite on le lave avec une dissolution concentrée de ce dernier sel. Après quoi on le dissout dans de l'eau bouillante, et l'on précipite la dissolution par une dissolution de potasse pure, mise en assez grand excès, avec laquelle on la laisse digérer à chaud; si l'on néglige cette précaution, on court le risque que le précipité contienne des sous-sels. Après avoir lavé ce précipité, on le fait rougir, ce qui lui donne une teinte brune de canelle, et le convertit complètement en oxide cérique, s'il contenait auparavant de l'oxide céreux. La liqueur de laquelle les oxides du cérium ont été séparés, contient alors du sulfate yttrico-potassique; on en précipite l'yttria par le moyen de la dissolution de potasse.

Manière de séparer les oxides du cérium des terres et des alcalis. — On sépare les oxides du cérium de la glucine, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des alcalis fixes, par le même procédé que celui auquel on a recours pour séparer l'yttria de ces substances.

XIII. ZIRCONIUM.

Déterminaton du zirconium et de la zircone. — La zircone est précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque pure et aussi par la dissolution de potasse pure; cependant il arrive très-souvent à l'ammoniaque de précipiter, non de la zircone pure, mais des sous-sels. Après avoir lavé le précipité, qui est volumineux, on le fait rougir avec ménagement, opération dans laquelle on voit apparaître un dégagement de lumière, et ensuite on le pèse. Il se précipite aussi de la zircone, suivant Berzelius, quand on mêle une dissolution d'un sel zirconique avec une dissolution de sulfate potassique. Si l'on ajoute assez de sulfate potassique en cristaux pour en saturer la liqueur, la plus grande partie de la zircone est précipitée; la séparation complète de cette terre a lieu quand on neutralise exactement avec de la potasse l'acide contenu dans la dissolution. Il se produit ainsi un sous-sulfate zirconique qui contient de la potasse; ce sel est soluble en partie dans l'eau pure : c'est pourquoi il faut le laver avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque. On le fait ensuite bouillir avec une dissolution de potasse pure; il reste de l'hydrate zirconique pur. La zircone peut, de cette manière, être séparée de certaines substances.

Manière de séparer la zircone des terres et des alcalis. —La zircone est, comme les oxides du cérium, l'yttria et principalement la glucine, soluble dans les carbonates alcalins; elle se dissout surtout avec une grande facilité, d'a-

près Berzelius, dans les bicarbonates sodique et potassique, dont cependant la dissolution ne dissout qu'avec une lenteur extrême la zircone déjà précipitée. Mais lorsqu'on verse goutte à goutte une dissolution de zircone dans une dissolution de bicarbonate sodique ou potassique, la solution s'opère d'une manière très-rapide. La zircone se précipite de la dissolution lorsqu'on la fait bouillir, qu'on y ajoute ensuite du chlorure ammonique, et qu'on la fait encore bouillir. En effet, une portion de la zircone est dissoute par l'acide carbonique en excès, et c'est par conséquent celle-là qui se précipite par l'ébullition; une autre est dissoute dans le carbonate alcalin simple, et celle-ci est précipitée par l'ammoniaque du chlorure ammonique décomposé. On peut, de cette manière, séparer la zircone de l'alumine; on peut également la séparer par le même procédé de la magnésie, de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des alcalis fixes. Mais les moyens propres à la séparer fort exactement des oxides du cérium, de l'yttria et de la glucine, sont encore à trouver; la meilleure méthode que l'on connaisse jusqu'à présent, est, d'après Berzelius, la suivante: On mêle la dissolution bouillante avec du sulfate potassique, ce qui précipite la plus grande partie de la zircone à l'état de sous-sel; on ajoute ensuite à la dissolution, qui est acide, un peu d'ammoniaque, mais pas assez pour sursaturer l'acide libre, sans quoi les oxides du cérium, l'yttria et la glucine se précipiteraient. On lave le sous-sulfate zirconique qui s'est précipité avec de l'eau pure, dans laquelle il se dissout cependant en petite quantité; après quoi on le traite par la dissolution de potasse pure, ainsi qu'il a été dit précédemment. Quant à la liqueur séparée du sel zirconique par la filtration, on a recours, pour en précipiter les autres substances, aux méthodes qui ont dejà été décrites.

XIV. MANGANÈSE.

Détermination de l'oxide manganeux. — L'oxide manganeux peut être précipité par plusieurs des réactifs dont on se sert pour précipiter la magnésie, avec laquelle il a de la ressemblance, sous le rapport de ses propriétés chimiques. Le meilleur de tous est le carbonate potassique. La précipitation de l'oxide manganeux par ce sel exige qu'on observe un grand nombre des précautions sur lesquelles je me suis étendu en traitant de la détermination quantitative de la magnésie. La précipitation doit se faire à la chaleur de l'ébullition ; le mieux est, après avoir mêlé la dissolution manganeuse avec un excès de carbonate potassique, de l'évaporer jusqu'à siccité, à une forte chaleur. On verse ensuite de l'eau chaude sur la masse sèche ; il reste du carbonate manganeux, qui est absolument insoluble dans l'eau, et qui, par conséquent, se laisse mieux laver que le carbonate magnésique. Par conséquent aussi, la liqueur filtrée ne contient pas la moindre trace de carbonate manganeux. On sèche ensuite ce sel, on le fait rougir dans un creuset de platine, et on le pèse. La calcination lui enlève son acide carbonique, et le convertit en oxide manganoso-manganique, ce qui exige cependant une chaleur assez forte, quoiqu'il ne soit pas nécessaire de pousser celle-ci jusqu'au rouge obscur. D'après le poids de l'oxide manganoso-manganique, on détermine celui de l'oxide manganeux, si le manganèse existait sous ce dernier état dans la substance qu'on a analysée.

Lorsque la liqueur de laquelle on doit précipiter l'oxide manganeux par le moyen du carbonate potassique, contient des quantités considérables de chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, il faut procéder de la même manière que quand on a de la magnésie à précipiter par du carbonate potassique, et ne pas se tromper relativement à la quantité qu'on doit ajouterde ce dernier.

L'oxide manganeux est précipité aussi, comme la magnésie, par une dissolution de potasse pure. Le précipité, qui est de l'hydrate manganeux, a d'abord une teinte blanche; mais, tandis qu'on le lave sur le filtre, il change bientôt de couleur, en absorbant de l'oxigène, et devient noir à partir de la surface. On le convertit également en oxide manganoso-manganique par une forte calcination. Cependant il n'y a qu'un petit nombre de cas dans lesquels on se serve de la potasse pure pour précipiter l'oxide manganeux; on préfère ordinairement le carbonate potassique.

L'oxide manganeux peut bien être déterminé à l'état de sulfate, quand il existe seul dans une liqueur de laquelle on n'a point d'autre substance à séparer quantitativement, et qui ne contient pas d'autre principe constituant fixe que lui; mais ce mode de détermination ne réussit pas alors aussi bien qu'à l'égard de la magnésie. Quand on fait rougir du sulfate manganeux au contact de l'air, il perd une faible partie de son acide, et de là vient qu'après la calcination une très-petite quantité du sel n'est plus dissoute par l'eau. Cependant cette quantité se réduit réellement à fort peu de chose, lorsque le sulfate manganique n'a point été calciné fortement, et il y a une foule de cas où l'on peut recourir à cette méthode, pour déterminer quantitativement l'oxide manganeux d'une manière plus expéditive. La marche à suivre est, du reste, la même que celle dont j'ai précédemment donné la description à l'article de la magnésie (p. 24). Il est bon, quand on opère ainsi, d'éviter un très-grand excès d'acide sulfurique, parce qu'on a de la peine à l'expulser sans que le résidu éprouve de perte.

Détermination de l'oxide manganique et du suroxide de manganèse. — Si le manganèse est contenu à l'état d'oxide manganique dans la liqueur, ce qui arrive rarement, on peut précipiter ce dernier par l'ammoniaque. Le précipité d'oxide manganique ainsi obtenu se convertit

en oxide manganoso-manganique par une forte calcination; mais comme cette transformation exige une chaleur plus intense que celle qu'on peut produire avec une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, et que, même en chauffant peu, on ne peut pas être parfaitement certain de n'avoir point fait éprouver une perte d'oxigène à l'oxide, il est mieux de commencer par convertir l'oxide manganique en oxide manganeux dans la liqueur, ou, si le manganèse se trouve dans cette dernière à l'état de chlorure manganique, de transformer celui-ci en chlorure manganeux. Le meilleur moyen, pour arriver au but, est d'ajouter de l'acide hydrochlorique à la dissolution et de la chauffer long-temps; le chlorure manganique se convertit par là en chlorure manganeux, avec dégagement de chlore. Il ne faut pas, au lieu d'acide hydrochlorique, mettre du sucre, de la gomme ou d'autres substances organiques dans la dissolution, comme on l'a proposé. La transformation du chlorure manganique en chlorure manganeux s'accomplit bien de cette manière; mais la présence de substances organiques non volatiles peut, dans une foule de cas, être nuisible et s'opposer à la précipitation d'un grand nombre de substances par les alcalis. L'alcool serait ce qui conviendrait le mieux, si l'on voulait employer cette méthode pour convertir l'oxide manganique en oxide manganeux.

Lorsqu'on doit examiner soit l'oxide manganique que la nature nous offre, tant à l'état de pureté qu'à celui de combinaison avec de l'eau, soit du suroxide de manganèse et des substances qui en contiennent, ce qu'il y a de mieux à faire, si ces substances ne contiennent pas d'autres principes constituans fixes que le manganèse, c'est de les faire rougir jusqu'à ce que celui-ci soit complètement transformé en oxide manganoso-manganique. La perte en poids est due à de l'oxigène, quand la combinaison ne contient aucune substance volatile, lorsque, par exemple, il n'y a

point d'eau. Je ferai connaître plus loin (à l'article *Hydrogène*) comment on s'y prend pour déterminer le poids de l'eau.

L'oxide manganoso-manganique est un degré d'oxidation du manganèse, qui, d'après les expériences d'Arfvedson, ne change point par l'action de la chaleur rouge. L'oxide manganeux et le carbonate manganeux passent aisément à cet état, lorsqu'on les fait rougir fortement dans un creuset de platine, au dessus d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, en ne s'opposant pas complètement à l'accès de l'air. Cependant l'oxide manganique et le suroxide de manganèse ne se convertissent en oxide manganoso-manganique qu'au rouge-blanc. Il est donc nécessaire de les faire rougir au feu de charbon dans un petit creuset de platine taré qu'on a placé dans un creuset plus grand.

S'il existe encore des substances étrangères dans celle qu'on analyse, on dissout celle-ci dans de l'acide hydrochlorique, avec le secours de la chaleur : on traite ensuite la dissolution de manière à séparer l'oxide manganeux dissous des principes constituans étrangers qui peuvent se trouver avec lui.

Manière de séparer l'oxide manganeux de la zircone, des oxides du cérium, de l'yttria et de la thorine. — On peut fort bien employer, pour séparer l'oxide manganeux de ces substances, le procédé auquel on a recours pour les isoler de la magnésie. L'oxide manganeux n'est point précipité par l'ammoniaque, lorsque la dissolution contient une très-grande quantité de chlorure ammonique. Les autres substances, au contraire, sont précipitées par cet alcali. Une précaution importante à observer dans cette opération, c'est de filtrer promptement le précipité, parce que l'oxide manganeux ne tarde pas à absorber de l'oxigène dans la dissolution ammoniacale, et qu'il se sépare ainsi à l'état d'oxide manganique. On parvient

mieux par le sulfate potassique que par l'ammoniaque, à séparer l'oxide manganeux des oxides du cérium et de la thorine, ces substances étant précipitées par lui de la manière qui a été indiquée (p. 44 et 47). Après leur précipitation, on précipite à son tour l'oxide manganeux.

Manière de séparer l'oxide manganeux de l'alumine et de la glucine. — On peut aussi recourir à la même méthode pour séparer l'oxide manganeux de l'alumine et de la glucine. Mais toujours alors, même lorsque la liqueur contient beaucoup de chlorure ammonique, l'ammoniaque pure précipite un peu d'oxide manganeux avec l'alumine et la glucine. On s'en aperçoit à ce que les terres précipitées ne tardent pas à se colorer un peu en brunâtre au contact de l'air, parce que, sous l'influence de ce dernier, la petite quantité d'oxide manganeux se convertit en oxide manganique. C'est pourquoi il faut redissoudre l'alumine et la glucine précipitées dans une dissolution de potasse pure, qui n'attaque point l'oxide manganique. Au total, on doit procéder comme on a coutume de le faire pour séparer la magnésie de l'alumine au moyen de l'ammoniaque, et ainsi qu'il a été dit précédemment, p. 35. On peut aussi séparer immédiatement l'alumine, la glucine et l'oxide manganeux par la potasse, en faisant bouillir légèrement la dissolution avec un excès de dissolution de potasse pure. Cependant si la liqueur contient beaucoup de sels ammoniques, il est mieux et moins dispendieux de décomposer celle-ci à chaud par le carbonate potassique. Le bicarbonate potassique, au contraire, ne saurait servir à séparer l'oxide manganeux de l'alumine, parce que l'oxide manganeux n'est dissous qu'en très-petite quantité par ce sel.

Manière de séparer l'oxide manganeux de la magnésie. — On procède de la manière suivante pour séparer l'oxide manganeux de la magnésie. A la dissolution de ces deux substances on ajoute assez de chlorure ammonique

pour que l'ammoniaque qu'on vient ensuite à y verser ne produise plus de précipité. Si la dissolution est acide, on n'a pas besoin d'ajouter de chlorure ammonique, parce que la saturation, au moyen de l'ammoniaque, fait naître assez d'un sel ammonique. On ajoute ensuite assez de sulfhydrate ammonique pour que tout l'oxide manganeux soit précipité à l'état de sulfure manganeux. Il n'est même pas nécessaire ici que le sulfhydrate ammonique ne contienne point d'ammoniaque libre. L'oxide manganeux est précipité à l'état de sulfure manganeux, avec une couleur de chair tirant davantage sur le rouge quand ce dernier est en assez grande quantité. Lorsque tout s'est parfaitement déposé, on filtre la liqueur; si l'on voulait filtrer celle-ci avant que le précipité se fût complétement rassemblé, elle passerait avec trop de lenteur à travers le papier. Le sulfure manganeux est ensuite lavé, non avec de l'eau pure, mais avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique. Après avoir subi le lavage, il change très-promptement de couleur sur le filtre; il absorbe de l'oxigène, et devient à la surface d'abord brun, puis enfin noir. La promptitude avec laquelle le sulfure manganeux s'oxide, fait qu'il est absolument nécessaire ici que la filtration et le lavage se succèdent d'une manière immédiate. La même cause empêche aussi qu'on puisse calculer la quantité de l'oxide manganeux d'après le poids de ce sulfure. C'est pourquoi on l'introduit avec précaution, ainsi que le filtre humide, dans un verre à patte, et l'on verse dessus de l'acide hydrochlorique. Il se dégage du gaz sulfide hydrique. On chauffe le verre très-doucement, jusqu'à ce que la liqueur n'exhale plus l'odeur de ce gaz. Alors on filtre celle-ci, et on en précipite l'oxide manganeux, à l'aide du carbonate potassique. On peut aussi convertir l'oxide manganeux en sulfate manganeux, comme il a été dit précédemment, p. 51.

La liqueur séparée du sulfure manganeux par la filtra-

tion contient la totalité de la magnésie. On commence par la rendre un peu acide, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, afin de détruire l'excès qu'on a mis de sulfhydrate ammonique, et on la laisse digérer long-temps, à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'il ne s'en exhale plus d'odeur de sulfide hydrique. Alors on filtre cette liqueur, de laquelle s'est séparé du soufre très-divisé, et on détermine quantitativement la magnésie qui s'y trouve. On précipite celle-ci par le carbonate potassique, ou, ce qui vaut mieux, on la convertit en sulfate magnésique.

Souvent aussi on précipite la magnésie et l'oxide manganeux ensemble par le carbonate potassique, puis on les dissout dans de l'acide hydrochlorique, et on les sépare l'un de l'autre à l'aide des moyens qui viennent d'être décrits.

Stromeyer a indiqué une autre méthode pour séparer l'oxide manganeux de la magnésie. On fait passer un courant de gaz chlore à travers la liqueur qui tient en dissolution ces deux substances, qu'ordinairement on a dissoutes dans de l'acide hydrochlorique. Ce courant de gaz chlore y produit à froid du chlorure manganique. Une dissolution de bicarbonate potassique, versée ensuite dans la liqueur, en précipite de l'oxide manganique, mais ne précipite point la magnésie. En évaporant ensuite jusqu'à siccité la liqueur filtrée, à une forte chaleur, on obtient cette dernière. Stromeyer prescrit, pour opérer la précipitation de la magnésie, une dissolution de phosphate sodique à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque.

Au lieu du chlore gazeux, on peut employer l'eau de chlore, quand on n'a que des quantités faibles d'oxide manganeux à séparer de la magnésie. On peut également se servir du brome avec avantage, lorsque l'oxide manganeux est plus abondant.

Manière de séparer l'oxide manganeux de la chaux. — On peut s'y prendre de plusieurs manières pour séparer l'oxide manganeux de la chaux. Si l'on n'a que fort peu

d'oxide manganeux à séparer d'une très grande quantité de chaux, on ajoute à la dissolution assez étendue d'eau une quantité suffisante de chlorure ammonique pour que, quand ensuite on la sursature légèrement d'ammoniaque, il ne s'y forme pas de précipité. Si la dissolution est acide, on n'a pas besoin d'y ajouter de chlorure ammonique. On précipite alors la chaux au moyen de l'oxalate ammonique, puis on chauffe le tout, afin de pouvoir filtrer rapidement l'oxalate calcique; car lorsqu'on diffère la filtration, le sel se trouve mêlé avec un peu d'oxide manganique provenant de ce qu'une petite quantité de l'oxide manganeux contenu dans la liqueur a absorbé de l'oxigène et est devenu ainsi insoluble. On précipite alors l'oxide manganeux de la liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration; on peut aussi convertir cet oxide en sulfate manganeux.

Cependant la méthode que je viens de décrire n'est point applicable quand on a beaucoup d'oxide manganeux à séparer de la chaux. En effet, dans ce cas, non-seulement il est beaucoup plus difficile d'éviter que de l'oxide manganique vienne à se mêler avec l'oxalate calcique, mais encore il peut se précipiter réellement un peu d'oxalate manganeux avec ce dernier sel, surtout lorsque la liqueur n'est pas fort étendue. Il faut donc en pareille circonstance avoir recours à une autre méthode. On ajoute à la liqueur assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque qu'on y verse ensuite ne détermine pas de précipité. Cette addition de chlorure ammonique n'est point nécessaire quand la liqueur est acide, parce que la sursaturation de celle-ci avec de l'ammoniaque produit assez de sel ammonique. On précipite ensuite l'oxide manganeux, à l'état de sulfure manganeux, par le moyen du sulfhydrate ammonique; on filtre très-promptement le sulfure, après qu'il s'est un peu déposé, et l'on couvre l'entonnoir et le verre avec des plaques de verre, afin de s'opposer autant que

possible au contact de l'air atmosphérique, dans la crainte que du carbonate calcique ne se mêle avec le sulfure manganeux. Le mieux est de mettre la liqueur dans une bouteille susceptible d'être bouchée, avant d'y ajouter le sulfhydrate ammonique, afin que le sulfure manganeux puisse bien se rassembler sans que l'accès de l'air atmosphérique soit à craindre. Après avoir lavé le sulfure avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique, on le traite par l'acide hydrochlorique de la manière qui a été indiquée précédemment. Quant à la liqueur qui a été séparée du sulfure manganeux par la filtration, on y ajoute de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'elle soit devenue acide, afin de détruire le sulfhydrate ammonique qui a été mis en excès, et on la chauffe doucement jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique. Pendant cette opération, il se sépare toujours des traces de soufre, dont on doit débarrasser la liqueur en la filtrant. On sursature ensuite un peu la dissolution avec de l'ammoniaque, et on précipite la chaux par l'oxalate ammonique.

On peut aussi se servir avec beaucoup d'avantage du chlore gazeux ou du brome pour séparer l'oxide manganeux de la chaux. Après que le manganèse a été converti, dans la dissolution hydrochlorique des deux bases, en chlorure ou en bromure manganique, on introduit la liqueur dans une bouteille susceptible d'être bouchée. Là, au moyen d'un léger excès d'ammoniaque étendue, on précipite l'oxide manganique, on bouche la bouteille, pour prévenir l'accès de l'air atmosphérique, et on laisse l'oxide se séparer complètement. On décante ensuite le liquide clair, on lave très-rapidement l'oxide manganique, afin qu'il ne s'y mêle pas de carbonate calcique, et on précipite la chaux de la liqueur filtrée par le moyen de l'oxalate ammonique.

Manière de séparer l'oxide manganeux de l'alumine,

de la magnésie et de la chaux. — Lorsqu'on a de l'alumine, de la magnésie et de la chaux à séparer de l'oxide manganeux, la marche qu'on doit suivre varie suivant la quantité de ce dernier. Si la quantité en est peu considérable, on ajoute du chlorure ammonique à la liqueur, précaution inutile quand elle contient de l'acide libre; puis on précipite par l'ammoniaque l'alumine, qui entraîne toujours des traces de magnésie et d'oxide manganeux. Pendant la filtration, l'alumine est garantie autant que possible du contact de l'air atmosphérique, afin qu'il ne s'y mêle point de carbonate calcique. Ensuite on précipite la chaux de la liqueur filtrée par le moyen de l'oxalate ammonique. Alors, pour séparer de l'alumine les traces d'oxide manganeux et de magnésie qui l'accompagnent, on la traite par la potasse, de la manière qui a été indiquée précédemment, p. 35; les petites quantités d'oxide manganeux et de magnésie sont dissoutes dans de l'acide hydrochlorique, et mêlées avec la liqueur qu'on a séparée de l'oxalate calcique par la filtration. On isole ensuite l'oxide manganeux de la magnésie par les moyens qui ont été décrits plus haut.

Lorsqu'au contraire la quantité d'oxide manganeux est assez considérable, après avoir précipité par l'ammoniaque l'alumine, avec des traces de magnésie et d'oxide manganeux, on filtre la liqueur, et on en précipite du sulfure manganeux, à l'aide du sulfhydrate ammonique. La liqueur séparée du sulfure manganeux par la filtration, est rendue acide par de l'acide hydrochlorique, et chauffée jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus d'odeur de sulfide hydrique; ensuite on la filtre, on la sursature avec de l'ammoniaque, et on en précipite la chaux par le moyen de l'oxalate ammonique. On peut mêler ensemble la dissolution du sulfure manganeux, la dissolution hydrochlorique des traces d'oxide manganeux et de magnésie qui se sont précipitées avec l'alumine et qui en ont été séparées par

la potasse, et la liqueur débarrassée de l'oxalate calcique par la filtration, puis séparer la magnésie de l'oxide manganeux. Cependant il est mieux de précipiter l'oxide manganeux de la dissolution du sulfure manganeux, et la magnésie seule de la liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration, puis d'analyser également seules et de déterminer quantitativement les traces de magnésie et d'oxide manganeux qui se sont précipitées en même temps que l'alumine.

Manière de séparer l'oxide manganeux de la strontiane. — On peut séparer l'oxide manganeux de la strontiane par le procédé suivant : A la dissolution des deux bases on ajoute assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque n'y détermine point ensuite de précipité. Si la liqueur est acide, on n'a pas besoin d'y ajouter de chlorure ammonique, et il suffit d'y verser de l'ammoniaque. On précipite ensuite l'oxide manganeux à l'état de sulfure manganeux. En filtrant ce dernier, il faut éviter le contact de l'air atmosphérique, afin qu'il ne se forme pas de carbonate strontianique. On rend alors acide la liqueur séparée du sulfure manganeux par la filtration, on la filtre pour la débarrasser du soufre qui a été mis en liberté, et on en sépare la strontiane. Cette méthode mérite la préférence sur celle qui consiste à précipiter la strontiane au moyen de l'acide sulfurique, parce que le sulfate strontianique n'est point absolument insoluble dans l'eau.

Manière de séparer l'oxide manganeux de la baryte. — On sépare l'oxide manganeux de la baryte par l'acide sulfurique, en suivant la même marche que pour séparer la magnésie de cette dernière. D'après les expériences de Turner, il existe de la baryte dans presque tous les minérais de manganèse.

Manière de séparer l'oxide manganeux des alcalis. — Il n'y a aucune difficulté à séparer l'oxide manganeux des alcalis fixes. Après avoir rendu la liqueur ammonia-

cale, on précipite l'oxide manganeux à l'état de sulfure manganeux. La liqueur séparée de ce dernier par la filtration, est rendue acide; on la chauffe, on la filtre, et l'on détermine les alcalis dans le liquide filtré, en suivant la marche qui a été tracée précédemment.

XV. FER.

Détermination du fer, de l'oxide ferreux, de l'oxide ferrique et de l'oxide ferroso-ferrique. — Que le fer soit à l'état de métal, d'oxide ferreux, d'oxide ferrique ou d'oxide ferroso-ferrique, dans la substance qu'on analyse, on ne le détermine jamais que comme oxide ferrique. Si la combinaison contient du fer métallique, de l'oxide ferreux ou de l'oxide ferroso-ferrique, on la dissout dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale. La dissolution contient alors le fer à l'état d'oxide ferrique. Lorsqu'une liqueur contient de l'oxide ferreux ou de l'oxide ferroso-ferrique, on la fait chauffer, après y avoir ajouté un peu d'acide nitrique, pour produire de l'oxide ferrique. Si la dissolution est très-étendue, l'oxidation complète n'a lieu qu'après qu'on l'a concentrée par l'évaporation, ou que, sans y verser d'acide nitrique, on l'a fait traverser par un courant de gaz chlore, ou qu'on y a ajouté une quantité suffisante de brome. Quand la quantité de l'oxide ferreux est assez considérable, la liqueur, après qu'on y a ajouté de l'acide nitrique et qu'on l'a fait chauffer convenablement, devient noire et presque opaque, sans déposer de précipité; mais elle ne tarde pas à s'éclaircir, et alors on peut être convaincu que tout l'oxide ferreux est converti en oxide ferrique. La couleur noire de la liqueur tient à de l'oxide nitrique, qui provient de la décomposition de l'acide nitrique, et qui est dissous par la dissolution de l'oxide ferreux non encore décomposé.

Lorsqu'on n'a, dans une liqueur, que de l'oxide fer-

rique seul à précipiter, on se sert pour cela d'ammoniaque. Ce réactif précipite complètement l'oxide ferrique. Le précipité est d'un rouge brun, et très-volumineux; il se resserre déjà un peu sur lui-même, comme celui de l'alumine, pendant qu'on le lave sur le filtre; mais la dessiccation le réduit bien davantage encore, et après l'avoir subie, il forme une masse dure, vitreuse et d'un noir brun. Lorsqu'on chauffe la liqueur après la précipitation, le précipité devient sur-le-champ plus dense et plus foncé en couleur. Après la dessiccation, on le fait rougir, opération pendant laquelle il lui arrive souvent de décrépiter, ce qui fait qu'on doit mettre de la circonspection quand on commence à le calciner. La calcination sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air ne lui enlève point d'oxigène, et l'on peut même brûler le filtre avec lui, sans qu'il s'en réduise la moindre parcelle, pourvu qu'on ait soin d'entretenir convenablement le courant d'air. D'après le poids de l'oxide ferrique on calcule la quantité du fer, de l'oxide ferreux ou de l'oxide ferroso-ferrique, si le métal existait sous l'une de ces formes dans la combinaison qu'on a analysée.

L'oxide ferrique peut aussi être précipité complètement par la potasse; mais il est alors difficile à laver, et il retient toujours un peu de potasse, d'où peut résulter un léger excès d'oxide ferrique dans l'analyse. Par conséquent, lorsqu'on s'est servi de potasse pour précipiter l'oxide ferrique, il faut redissoudre ce dernier encore humide dans de l'acide hydrochlorique, et le précipiter de nouveau par l'ammoniaque. L'oxide ferrique est complètement précipité aussi par le carbonate potassique et par le carbonate ammoniacal, quand la dissolution ferrique est neutre; si la liqueur est acide, le bicarbonate alcalin qui se forme retient en dissolution un peu d'oxide ferrique, dont on n'obtient la précipitation complète qu'en chauffant la liqueur pendant quelque temps.

Dans un très-grand nombre de cas, on précipite l'oxide ferrique à l'état de sulfure de fer, pour le séparer ainsi d'autres substances. Quand la liqueur est acide, on la neutralise avec de l'ammoniaque, dont on peut mettre aussi un léger excès; il résulte bien de là un précipité d'oxide ferrique, mais sa manifestation ne nuit en rien. On ajoute ensuite du sulfhydrate ammoniaque, jusqu'à ce que tout l'oxide ferrique soit converti en sulfure de fer, qui se dépose lentement, sous la forme d'un volumineux précipité noir. Lorsque la liqueur qui surnage n'a plus qu'une teinte jaunâtre, due à l'excès qu'on a mis de sulfhydrate ammoniaque, on réunit de suite le sulfure de fer sur un filtre, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique. Souvent la liqueur reste encore teinte en vert après que le sulfure de fer s'est déposé; c'est ce qui arrive surtout quand elle contient beaucoup de substances organiques. Cette coloration est due à du sulfure de fer très-divisé, qui reste en suspension dans le liquide, et qui fréquemment ne se dépose qu'au bout d'un long-espace de temps. Si l'on filtre alors la liqueur, elle passe verte à travers le papier. Mais, dans ce cas, il suffit de chauffer doucement et pendant long-temps la liqueur colorée en verte sur le bain de sable, avant de la filtrer; le sulfure de fer se dépose ainsi d'une manière complète, et le liquide n'a ensuite qu'une teinte jaunâtre.

Le sulfure de fer recueilli sur le filtre absorbe très-rapidement l'oxigène de l'air, et sa surface acquiert, au bout d'un laps de temps assez court, une couleur rougeâtre, qui se communique peu à peu à toute la masse. Cette promptitude avec laquelle il s'oxide fait qu'on ne peut pas se servir de son poids pour calculer la quantité de l'oxide de fer, et qu'on est obligé de le convertir en oxide ferrique. On le traite donc à peu près de la même manière que le sulfate manganeux précipité. Tandis qu'il est

encore humide, on le met dans un verre à patte, avec le filtre, et l'on verse dessus de l'acide hydrochlorique, qui le dissout, au milieu d'un dégagement de gaz sulfide hydrique : on chauffe le tout doucement, jusqu'à ce que l'odeur du sulfide hydrique se soit dissipée. On filtre alors la liqueur, on lave bien le filtre, on ajoute de l'acide nitrique à la liqueur filtrée, et on la chauffe, ou bien on la fait traverser par un courant de chlore gazeux. Le fer, qui se trouvait à l'état d'oxide ferreux dans la dissolution, est converti par l'acide nitrique ou par le chlore en oxide ferrique, qu'on précipite au moyen de l'ammoniaque.

Le sulfure de fer, avec le filtre, ne doit point être traité immédiatement par l'eau régale, dans la vue de convertir sur-le-champ le fer qu'il contient en oxide ferrique. En effet, l'action de l'eau régale sur certaines sortes de papiers donne lieu à des substances organiques qui pourraient s'opposer à ce qu'une partie de l'oxide ferrique fût précipitée par l'ammoniaque.

Quand on précipite du sulfure de fer, peu importe, du reste, à quel degré d'oxidation le métal se trouve dans la liqueur. L'oxide ferreux est précipité par le sulfhydrate ammonique avec les mêmes phénomènes que l'oxide ferrique. Lorsqu'on rougit fortement le sulfure de fer qu'on a obtenu, et qu'on n'interdit pas tout-à-fait l'accès de l'air, cette seule opération suffit pour le convertir complètement en oxide ferrique. Cependant il faut pour cela une chaleur qu'on ne peut guère produire avec une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Il vaut donc mieux mettre le sulfure de fer, avec le filtre, dans une petite capsule de platine tarée, ou dans un creuset de platine, et le faire ensuite rougir dans le mouffle d'un petit fourneau d'essai.

Manière de séparer l'oxide de ferrique de l'oxide manganeux. — On employe le procédé suivant pour séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux : si les deux oxides

sont dissous dans un acide, par exemple dans de l'acide hydrochlorique, on ajoute du chlorure ammonique à la dissolution, surtout quand l'oxide manganeux est fort abondant en proportion de l'oxide ferrique, puis on commence à la saturer très-exactement avec de l'ammoniaque. Si la liqueur est fort acide, on n'a pas besoin d'y ajouter de chlorure ammonique, parce que la saturation avec l'ammoniaque produit une assez grande quantité de sel ammonique. La saturation avec l'ammoniaque est difficile à obtenir, surtout quand l'oxide manganeux existe en grande proportion. Lorsque la liqueur est arrivée à un point assez voisin de la saturation, il n'y faut verser de l'alcali qu'avec précaution. On ne se sert alors que d'une ammoniaque fort étendue d'eau, qu'on laisse tomber goutte à goutte dans la liqueur, jusqu'à ce qu'il se précipite un peu d'oxide ferrique, qui ne se redissolve point pa rl'agitation. On laisse alors la liqueur tranquille dans unendr oi tpeu échauffé, ce qui permet à la petite quantité d'oxide ferrique qui a étéprécipitée de se redissoudre. Ensuite on ajoute très-peu d'ammoniaque étendue, on chauffe la liqueur, et l'on continue de même jusqu'à ce qu'une petite quantité d'oxide ferrique reste sans se dissoudre. La liqueur qui surnage ce peu d'oxide, doit cependant avoir une couleur rouge, et tenir encore en dissolution la plus grande partie de l'oxide ferrique. Si l'on a précipité la totalité de ce dernier par une addition trop considérable d'ammoniaque, on ajoute de nouveau, goutte à goutte, de l'acide hydrochlorique étendu de beaucoup d'eau, afin de redissoudre la plus grande partie de l'oxide ferrique. Puis on verse dans la liqueur la dissolution d'un succinate neutre, ce qui donne lieu à un abondant précipité brun-canelle de succinate ferrique, qui est beaucoup plus volumineux que l'oxide ferrique précipité par l'ammoniaque. Toutes ces précautions sont nécessaires pour ne précipiter aucune trace de manganèse. Lorsqu'avant d'ajouter le succinate alcalin, on a

précipité un peu d'oxide ferrique, mais que la plus grande partie de cet oxide se trouve encore dissoute et communique une couleur rouge à la liqueur, on peut être certain qu'aucune trace d'oxide manganeux n'a été précipitée avec l'oxide ferrique. Si, avant d'ajouter le succinate alcalin, la liqueur n'avait pas été convenablement saturée avec de l'ammoniaque, il pourrait arriver ensuite que des traces de succinate ferrique restassent en dissolution.

Lorsque l'oxide ferrique doit être précipité, à l'état de succinate, d'une dissolution ferrique neutre, on conçoit que le succinate alcalin neutre peut être ajouté de suite à cette dernière.

Après le refroidissement complet, on réunit le succinate ferrique sur un filtre, et on le lave avec de l'eau froide, car l'eau chaude le décompose et dissout du sursuccinate ferrique.

On peut se servir, pour opérer cette précipitation, du succinate sodique cristallisé, qu'il est toujours possible d'obtenir à l'état neutre. Cependant on employe ordinairement le succinate ammonique neutre, et dans un très-grand nombre de cas, celui-là est le seul auquel on puisse avoir recours. Mais il ne faut pas se servir du succinate ammonique cristallisé, parce qu'il est acide. On se procure le sel dont on a besoin en saturant de l'ammoniaque étendue avec de l'acide succinique.

Après que le succinate ferrique a été lavé et séché, on le fait rougir. En le calcinant dans un creuset de platine, il faut avoir soin de placer un corps froid sur le creuset, afin d'entretenir un courant d'air, qui empêche le carbone de l'acide succinique de réduire un peu d'oxide ferrique. Lorsque le succinate ferrique est en petite quantité, on évite sans peine que la moindre trace d'oxide ferrique se réduise pendant l'action de la chaleur; mais la chose est plus difficile quand on opère sur de grandes quantités de sel. Cependant, après avoir lavé le succinate ferrique, on

peut, d'après Berzelius, lui enlever la plus grande partie de l'acide succinique en versant dessus de l'ammoniaque étendue, tandis qu'il est encore sur le filtre ; l'alcali s'empare d'une certaine quantité d'acide, ce qui diminue le volume du précipité, et en rend la couleur plus foncée.

On sépare alors l'oxide manganeux de la liqueur obtenue en filtrant le succinate ferrique. On précipite ce corps, à l'état de carbonate manganeux, par du carbonate potassique, ou bien on le transforme en sulfure manganeux. On conçoit que, dans ce dernier cas, l'oxide ferrique a dû être précipité par du succinate ammonique, et non par du succinate sodique.

Cette méthode de séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux ne présente aucune difficulté, quand la quantité de l'oxide ferrique est très-considérable. Mais si cet oxide est moins abondant, on a de la peine à neutraliser la liqueur avec l'ammoniaque de telle sorte que la plus grande partie de l'oxide ferrique reste encore dissoute, et qu'il ne s'est précipite qu'une faible portion ; car il suffit souvent d'une goute d'ammoniaque fort étendue pour le précipiter en totalité, s'il y en a fort peu. Les difficultés augmentent encore, lorsqu'en même temps la quantité de l'oxide manganeux est très-considérable ; car il peut fort bien arriver alors que de l'oxide manganique se forme par absorption de l'oxigène atmosphérique, et se précipite avec l'oxide ferrique. Par conséquent, lorsqu'on a une petite quantité d'oxide ferrique à séparer d'une très-grande quantité d'oxide manganeux, le mieux est de procéder comme il suit : On ajoute du chlorure ammonique à la liqueur, et l'on en précipite l'oxide ferrique par le moyen de l'ammoniaque. Si la liqueur est fort acide, on n'a pas besoin d'y verser de chlorure ammonique. On évite avec soin de mettre un excès d'ammoniaque, et l'on filtre aussi rapidement que possible l'oxide ferrique qui s'est précipité, afin de prévenir l'oxidation de l'oxide manganeux. Si

l'on craignait que l'oxide ferrique ainsi précipité ne contînt encore du manganèse, on n'aurait qu'à le dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, et à le précipiter ensuite de cette dissolution à l'état de succinate ferrique, ce qui serait très-facile, parce qu'alors la liqueur contiendrait beaucoup d'oxide ferrique et peu d'oxide manganeux.

Suivant Hisinger, on peut très-bien substituer aux succinates alcalins les benzoates, qui ne précipitent pas moins complètement l'oxide ferrique. Dans ce cas, il faut observer les mêmes précautions que quand on précipite le fer à l'état de succinate ferrique. Autrefois, lorsque l'acide benzoïque coûtait moins que l'acide succinique, il y avait de l'avantage à l'employer pour opérer la précipitation de l'oxide ferrique; mais aujourd'hui l'inverse a lieu relativement au prix des deux acides. Au reste, le précipité de benzoate ferrique est plus volumineux encore que celui de succinate, et comme l'acide benzoïque contient beaucoup plus de carbone que l'acide succinique, on a plus à craindre encore, en calcinant le benzoate ferrique, qu'il se réduise un peu d'oxide. Cependant le benzoate peut, de même que le succinate, être dépouillé par l'ammoniaque de la plus grande partie de son acide.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la zircone. — On sépare l'oxide ferrique de la zircone par le procédé suivant. A la dissolution étendue de ces deux substances, on ajoute une dissolution d'acide tartrique. Cet acide a la propriété, quand on le mêle avec les dissolutions d'un grand nombre d'oxides métalliques et de terres, d empêcher ceux-ci d'être précipités par les alcalis; or tel est le cas précisément de l'oxide ferrique et de la zircone. Lors donc qu'à la dissolution de ces deux oxides on a ajouté une quantité suffisante d'acide tartrique, l'ammoniaque qu'on y met ensuite en excès ne fait pas naître de précipité. On verse alors du sulfhydrate ammonique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité noir. L'oxide fer-

rique se trouve précipité par là à l'état de sulfure de fer, tandis que le zircone n'éprouve aucun changement. Lorsque le précipité s'est rassemblé complètement, et que la liqueur surnageante n'a plus qu'une couleur jaunâtre, on filtre sans délai; si, au contraire, la liqueur reste verdâtre, on fait préalablement digérer le tout à une très-douce chaleur, jusqu'à ce que le liquide ait pris une teinte jaunâtre. On lave rapidement le sulfure de fer avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique, et on le convertit en oxide ferrique par les moyens qui ont éte indiqués plus haut. La liqueur séparée de ce sulfure par la filtration est évaporée jusqu'à siccité, et l'on fait rougir le résidu sec dans un creuset de platine taré, au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc. Ce résultat est cependant un peu difficile à obtenir, quand on agit sur une assez grande quantité de masse sèche, parce que le carbone de l'acide tartrique a de la peine à brûler complètement. Sa combustion s'opère néanmoins d'une manière assez facile, quand on met la masse sèche dans une petite capsule de platine tarée, et qu'on introduit celle-ci dans le mouffle d'un petit fourneau d'essai échauffé. On pèse ensuite la zircone qu'on a obtenue. Si l'acide tartrique contient des substances étrangères fixes, par exemple de la chaux, on les trouve, après l'expérience, avec la zircone.

Manière de séparer l'oxide ferrique des oxides du cérium.—On sépare l'oxide ferrique des oxides du cérium, au moyen du sulfate potassique, en suivant la marche qui a été tracée (p. 47) pour séparer ces oxides de l'yttria.

Manière de séparer l'oxide ferrique de l'yttria. — L'oxide ferrique peut être séparé de l'yttria par le même procédé dont on se sert pour le séparer de la zircone. Cependant on s'y est pris ordinairement de la manière suivante: On sature la dissolution des deux substances avec de l'ammoniaque, puis on précipite l oxide ferrique à l'aide du succinate ammonique, et l'on précipite l'yt-

tria de la liqueur séparée du succinate ferrique par la filtration, en y ajoutant davantage d'ammoniaque.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la thorine. — Cette séparation s'effectue avec le sulfate potassique, au moyen duquel on sépare la thorine, de la manière qui a été indiquée p. 44.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la glucine et de l'alumine.—C'est par la potasse qu'on sépare l'oxide ferrique de la glucine et de l'alumine. La dissolution est réduite jusqu'à un assez petit volume par l'évaporation, puis on la mêle, dans une capsule de porcelaine ou mieux de platine, avec une dissolution de potasse pure; on chauffe le tout, ou on le fait bouillir légèrement. Tout est d'abord précipité par là; mais, quand on a mis une suffisante quantité de potasse, l'alumine et la glucine se redissolvent. A mesure que la dissolution de ces deux terres s'effectue, le précipité non dissous, qui finit par n'être plus composé que d'oxide ferrique, devient d'un brun foncé. On filtre alors, et on lave l'oxide ferrique: puis, prenant la liqueur qui a été séparée par la filtration, on la sursature d'abord avec de l'acide hydrochlorique, puis on en précipite l'alumine par le carbonate ammoniacal, et la glucine par l'ammoniaque pure. Si les deux terres s'y trouvent en même temps, on les sépare l'une de l'autre par le procédé qui a été indiqué p. 42. Dans une analyse exacte, on dissout l'oxide ferrique au moyen de l'acide hydrochlorique, et on le précipite par l'ammoniaque.

Cette méthode a seulement cela de désagréable qu'un chimiste peu exercé ne peut pas savoir s'il a été ajouté une quantité convenable de potasse à la liqueur contenant l'oxide ferrique avec la glucine ou l'alumine, car la couleur brune foncée de l'oxide ferrique non dissous peut le tromper. Ce n'est qu'après avoir séparé ce dernier de la glucine ou de l'alumine dissoute dans la potasse, qu'on peut se convaincre qu'il a été employé une suffisante quan-

tité de potasse; pour cela, on laisse tomber une goutte d'acide hydrochlorique dans la liqueur. S'il se forme un petit nuage, dû à de l'alumine ou à de la glucine mise en liberté, mais que ce nuage disparaisse par l'agitation, il y avait un excès de potasse. Cependant on ne peut pas trop compter non plus sur cette épreuve, quand la quantité d'alumine ou de glucine combinée avec l'oxide ferrique est très-faible.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la magnésie. — On sépare la magnésie de l'oxide ferrique par le même procédé à peu près que celui qui sert à la séparer de l'oxide manganeux. On ajoute d'abord du chlorure ammonique, puis de l'ammoniaque en excès, à la dissolution de la magnésie et de l'oxide ferrique. Si la dissolution est acide, l'addition du chlorure ammonique devient inutile. L'ammoniaque précipite toujours, avec l'oxide ferrique, une petite quantité de magnésie, même lorsqu'on a ajouté beaucoup de chlorure ammonique. Le précipité est dissous dans de l'acide hydrochlorique, après quoi on sature exactement la liqueur avec de l'ammoniaque, et on la précipite au moyen d'un succinate alcalin neutre, en observant les précautions qui ont été détaillées plus haut (p. 65). La liqueur séparée du succinate ferrique par la filtration, et qui contient une petite quantité de magnésie, est mêlée avec celle qui résulte de la filtration du précipité d'oxide ferrique produit par l'ammoniaque, et qui renferme la plus grande partie de la magnésie. On précipite ensuite la magnésie de la liqueur, dans laquelle se trouve alors réunie la totalité de cette terre.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la chaux et de la strontiane. — On sépare l'oxide ferrique de la chaux et de la strontiane par l'ammoniaque, qui ne précipite point les deux terres; celles-ci sont ensuite séparées de l'oxide ferrique par la filtration, après quoi on les extrait de la liqueur filtrée. Il faut avoir soin ici de filtrer et laver rapidement le précipité d'oxide ferrique, et, pendant la fil-

tration, d'éviter autant que possible le contact de l'air, parce que, sans ces précautions, l'oxide pourrait contenir du carbonate calcique ou strontianique.

Manière de séparer l'oxide ferrique de la baryte. — On sépare l'oxide ferrique de la baryte par l'acide sulfurique, et on le précipite avec l'ammoniaque de la liqueur obtenue en recueillant le sulfate barytique sur un filtre.

Manière de séparer l'oxide ferrique des alcalis. — C'est par l'ammoniaque qu'on sépare l'oxide ferrique des alcalis fixes. Les alcalis sont contenus dans la liqueur filtrée; on les obtient en évaporant cette dernière jusqu'à siccité et faisant rougir le résidu sec.

Manière de séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et des alcalis. — Lorsqu'on a de l'oxide ferrique à séparer de plusieurs des substances dont il a déjà été parlé dans les paragraphes précédens, la marche à suivre se déduit des préceptes que j'ai tracés à cet égard. S'il faut, par exemple, séparer l'oxide ferrique de l'oxide manganeux, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et d'un alcali fixe, on procède de la manière suivante : on ajoute à la dissolution une suffisante quantité de chlorure ammonique, ce qui n'est cependant point nécessaire quand elle est très-acide, et on la sursature ensuite avec de l'ammoniaque pure; le précipité qui résulte de là doit être filtré avec beaucoup de rapidité, et en évitant autant que possible le contact de l'air. On précipite la chaux de la liqueur filtrée au moyen de l'oxalate ammonique. L'ammoniaque a précipité l'oxide ferrique et l'alumine, ainsi que de petites quantités de magnésie et d'oxide manganeux. Le précipité est dissous dans de l'acide hydrochlorique, dont il faut éviter de mettre un excès, et bouilli avec de la dissolution de potasse. De cette manière, on opère la dissolution de l'alumine, qu'on précipite ensuite de la liqueur filtrée, ainsi qu'il a été dit précédemment (p. 70). L'alcali

a laissé sans le dissoudre l'oxide ferrique, avec les petites quantités de magnésie et d'oxide manganeux. On dissout ce résidu dans de l'acide hydrochlorique, on étend d'eau la dissolution, on la sature avec de l'ammoniaque, et on précipite l'oxide ferrique par le succinate ammonique. La liqueur séparée du succinate ferrique par la filtration, est mêlée avec celle qui l'a été de l'oxalate calcique. On y verse du sulfhydrate ammonique, afin de précipiter l'oxide manganeux à l'état de sulfure manganeux; on filtre la liqueur, on la rend acide, en y versant de l'acide hydrochlorique, pour détruire l'excès qu'on y a mis de sulfhydrate ammonique; on la fait chauffer, on la filtre de nouveau, on l'évapore jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec; on traite ensuite ce dernier par l'acide sulfurique, et on évapore à siccité la liqueur; le résidu sec est rougi avec du carbonate ammoniacal, pour convertir le bicarbonate alcalin en carbonate neutre, puis on le pèse. On détermine alors le poids du sulfate magnésique et du sulfate alcalin, après quoi on sépare ces deux corps l'un de l'autre, en suivant la marche qui a été tracée précédemment, p. 31. La marche de cette analyse subit une modification quand la quantité de l'oxide manganeux est très-considérable. Alors, avant de précipiter la chaux par l'acide oxaque, on précipite la plus grande partie de l'oxide manganeux par le sulfhydrate ammonique, ainsi qu'il a été dit p. 57.

Détermination des quantités de l'oxide ferrique et de l'oxide ferreux, quand ils se trouvent ensemble. — Cette détermination présente beaucoup de difficultés, qui se multiplient bien davantage encore, quand les deux oxides sont accompagnés d'un grand nombre d'autres principes constituans, et dont on ne peut souvent pas triompher, lorsque la substance n'est point soluble dans les acides.

Si l'on doit analyser des combinaisons dans lesquelles il n'entre que de l'oxide ferreux et de l'oxide ferrique, et qui soient solubles dans les acides, comme, par exemple,

la pierre d'aimant naturelle et les diverses sortes de battitures qui se produisent quand on fait chauffer le fer jusqu'au rouge à l'air libre, on en prend une certaine quantité, qu'on dissout dans de l'acide hydrochlorique. On ajoute de l'acide nitrique à la dissolution, et on chauffe le tout, afin de convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique; ensuite, on étend la liqueur avec de l'eau, et on en précipite par l'ammoniaque l'oxide ferrique, qu'on lave, sèche, rougit et pèse. D'après le poids de l'oxide ferrique ainsi obtenu, on voit combien la substance a dû absorber d'oxigène pour que l'oxide ferreux qu'elle contenait pût être converti en oxide ferrique. Mais comme, lorsque de l'oxide ferreux se transforme en oxide ferrique, l'oxigène qui s'y trouvait contenu double de quantité, il est clair que la quantité d'oxigène de l'oxide ferreux existant dans la substance doit s'élever au double de l'excès de poids que cette dernière a acquis par sa conversion complète en oxide ferrique. Il est facile, d'après la quantité d'oxigène qui existe dans l'oxide ferreux que contient la substance, de calculer celle de cet oxide lui-même. Quand on l'a déterminée, on en déduit celle de l'oxide ferrique contenu dans la substance, au moyen de la différence de poids qui a lieu entre la quantité de substance sur laquelle on a opéré et celle de l'oxide ferreux trouvée par le calcul.

On verra aisément qu'il faut observer la plus grande précision dans cette analyse. Dans les combinaisons de l'oxide ferrique avec l'oxide ferreux, la quantité du premier est ordinairement très-considérable, en comparaison de celle du second. L'excès de poids qu'on obtient lorsque l'on convertit complètement la substance en oxide ferrique, n'est donc que très-faible, et pour peu qu'on commette une fort légère erreur en le déterminant, il résulte de là une très-grande erreur dans la détermination de l'oxide ferreux.

Si la substance qu'on veut analyser contient de petites quantités de principes constituans qui soient insolubles

dans l'acide hydrochlorique, comme il arrive presque toujours, tant pour la pierre d'aimant que pour les diverses sortes de batitures de fer, on filtre la dissolution, pour la séparer de ce qui ne s'est point dissous, on détermine le poids de ce résidu, et on le déduit de celui de la substance qu'on se propose d'analyser.

On peut trouver d'une autre manière la quantité d'oxigène qui existe dans une combinaison composée uniquement d'oxide ferrique et d'oxide ferreux. On réduit les oxides à l'état de fer métallique, en faisant passer dessus un courant de gaz hydrogène sec, tandis qu'on les chauffe. On détermine la quantité d'eau produite par l'oxigène des oxides du fer et par le gaz hydrogène. L'expérience se fait de la manière suivante : On dégage le gaz hydrogène dans un flacon *a* (pl. II, fig. 1), fermé par un bouchon dans lequel ont été pratiqués deux trous. L'un de ces trous donne passage à l'entonnoir *b*, qui est muni d'un long col. Par l'autre trou passe un tube de verre à dégagement, courbé à angle droit, et sur la longueur duquel on a soufflé deux petites boules *cc*. On met des morceaux de zinc cassé dans le flacon *a*, qu'on remplit ensuite d'eau jusqu'au tiers, en ayant soin que le tube de l'entonnoir *b* descende au-dessous de la surface du liquide. On verse peu à peu, par cet entonnoir, de l'acide sulfurique dans le flacon, et l'on produit ainsi un courant lent de gaz hydrogène, qui s'échappe par le tube de dégagement. Une grande partie de la vapeur d'eau qui est mêlée avec le gaz hydrogène se condense dans les boules *cc* ; cependant le gaz en entraîne encore, dont on le dépouille complètement en lui faisant traverser un tube de verre *d*, qui est rempli de chlorure calcique, et qu'un anneau de caoutchouc réunit au tube de dégagement ; par l'autre bout, le tube rempli de chlorure calcique est également uni, au moyen d'un anneau de caoutchouc, avec un autre tube de verre, dans le milieu duquel se trouve une boule *e*. Il est nécessaire que cette boule *e* soit d'un

verre assez fort, afin qu'elle ne souffre pas et n'éprouve point un commencement de fusion par l'action de la chaleur : c'est pourquoi, au lieu de la souffler dans le milieu d'un tube, il vaut mieux prendre une petite boule de verre fort, aux deux côtés de laquelle on soude de petits tubes en verre. Celui des petits tubes partant de la boule qui est le plus éloignée du tube *d* rempli de chlorure calcique, est tiré en pointe. On commence par peser exactement la boule vide *e*, avec les deux petits tubes de verre qui y sont soudés, puis on y introduit la quantité qu'on veut examiner de la substance soumise à l'analyse, et l'on veille à ce que cette quantité y pénètre toute entière; ensuite on nettoye soigneusement les deux petits tubes latéraux avec la barbe d'une plume, s'il y est resté un peu de la substance sur laquelle on va opérer. Cela fait, on pèse de nouveau la boule, et, par l'excès de son poids actuel sur celui qu'elle avait auparavant, on trouve quelle est la quantité de la substance qui doit être examinée. Dans la plupart des cas, il convient d'employer cette dernière sous la forme de poudre, tant afin de pouvoir la décomposer plus aisément par le gaz hydrogène, que surtout pour éviter une perte qui aurait lieu si la substance décrépitait à la première impression de la chaleur, comme il arrive très-souvent aux minéraux qui se rencontrent dans la nature. Avec la boule *e*, on unit, à l'aide d'un anneau de caoutchouc, une seconde boule pareille *g*, de manière que le petit tube de verre tiré en pointe parvienne jusque dans cette dernière, à laquelle on adapte un autre petit tube *h*, rempli de chlorure calcique, en ayant soin qu'un des tubes latéraux de la boule *g* traverse le bouchon du tube *h*, sans qu'il reste de vide entre eux. Avant de mettre en place la boule *g*, on la pèse avec le tube *h* et l'anneau de caoutchouc qui la réunit à la boule *e*.

L'appareil étant monté et rempli de gaz hydrogène, on chauffe peu à peu la boule *e*, et l'on augmente lentement

la chaleur, jusqu'à ce qu'elle devienne rouge. On employe pour cela une lampe à esprit de vin à double courant d'air. Les oxides du fer se convertissent complètement ainsi en fer métallique. L'eau qui se forme, passe par la pointe du tube dans la boule *g*, où elle se condense pour la plus grande partie. Une autre petite portion de cette eau, qui reste à l'état de vapeur, est condensée par le chlorure calcique du tube *h*, de manière qu'il ne s'échappe par la pointe *i* que l'excès de gaz hydrogène sec. Lorsqu'il ne se produit plus d'eau, ce qu'on reconnaît aisément à ce qu'il ne paraît plus de nouvelles gouttes à l'extrémité du tube engagé dans la boule *g*, on diminue peu à peu la chaleur, et on laisse refroidir le tout. Il faut avoir soin que, pendant le refroidissement, un courant de gaz hydrogène continue à traverser lentement l'appareil. Après le refroidissement complet, on détermine, par des pesées, la quantité du fer qui s'est formé en *e*, ainsi que celle de l'eau obtenue, dont la plus grande partie se trouve en *g*, et dont il n'y a qu'une petite portion qui ait été condensée par le chlorure calcique dans le tube *h*. La dernière goutte de l'eau produite reste engagée dans la pointe qui se termine en *g*; c'est pourquoi, à l'aide d'une lime mince, on coupe une partie du tube de verre, avec la pointe, derrière la boule *e*, et l'on pèse la boule *g*, conjointement avec le tube *h* et une partie du tube de verre qui était auparavant uni à la boule *e*. Ensuite on fait sécher ce tube, et on le pèse seul. Puis, on pèse la boule *e*, sans la portion coupée du tube de verre, et l'on ajoute à son poids celui de ce dernier. De cette manière, on trouve combien la substance mise en *e* a perdu de son poids par le traitement avec le gaz hydrogène. Cette perte consiste en oxigène. Par le poids de la boule *g* et du tube *h*, après l'expérience, dont on a déduit celui du tube de verre séché, on connaît le poids de l'eau qui s'est formée. On calcule la quantité d'oxigène que cette eau contient, et qui doit s'accorder

exactement, ou au moins d'une manière presque exacte, avec la perte en poids que la substance a éprouvée en *e* par la réduction au moyen du gaz hydrogène.

On pourrait, dans cette expérience, se borner à déterminer la quantité du fer réduit dans la boule *e*, et en effet l'appareil serait bien plus simple si l'on voulait ne pas peser aussi l'eau qui a été produite. Mais comme le résultat de cette expérience a besoin d'être très-exact pour qu'on puisse en tirer des conclusions relatives à la quantité des oxides ferreux et ferrique contenus dans la substance analysée, la détermination de l'eau produite donne un excellent moyen de confirmer la quantité d'oxigène que cette substance a perdue par le traitement avec le gaz hydrogène. On pourrait aussi ne pas mettre la boule *g*, et faire absorber toute l'eau qui se produit par le chlorure calcique contenu dans le tube *h*. Mais, de cette manière, la détermination de l'eau ne serait point exacte, dans la plupart des cas. La chose d'ailleurs ne serait praticable qu'autant qu'il se formerait très-peu d'eau; car si la quantité d'eau produite était considérable, une partie du chlorure calcique se dissoudrait, et coulerait jusqu'à la pointe *i*, d'où il pourrait résulter une perte d'eau, ne fût-ce même que par évaporation. Enfin, dans beaucoup de circonstances, il importe aussi d'examiner la nature de l'eau qui se produit. Du moins faut-il toujours s'assurer qu'elle n'altère point le papier de tournesol; car elle peut souvent le rougir ou le bleuir, ce qui annonce que l'oxide ferrique, soumis à l'analyse, n'était pas parfaitement exempt de substances étrangères. Une autre précaution à prendre, dans cette expérience, consiste à chauffer la boule *e* avec autant de force que le verre dont elle est formée peut le supporter. Si l'on employe une chaleur moins élevée, l'oxide ferrique se réduit bien d'une manière complète, mais le fer réduit peut alors avoir la propriété de s'enflammer pyrophoriquement lorsqu'on le met en con-

tact avec l'air atmosphérique. Il ne faut point négliger non plus de ne laisser affluer le gaz hydrogène qu'avec beaucoup de lenteur, afin, non-seulement que toute l'eau produite se condense en *g* et en *h*, mais encore que toute la vapeur aqueuse mêlée avec le gaz qui sort du flacon *a* soit absorbée par le chlorure calcique du tube *d*.

Si la substance contient d'autres oxides qui ne se réduisent pas quand on les traite par le gaz hydrogène, on retrouve ces oxides en dissolvant la substance dans de l'acide hydrochlorique, après l'expérience. Souvent alors l'acide laisse sans les dissoudre de petites quantités de matières étrangères, dont on détermine le poids, qu'on déduit de celui de la substance sur laquelle on a opéré.

Cependant cette expérience ne fait connaître que la quantité d'oxigène qui existe dans une combinaison d'oxides ferreux et ferrique. Mais il y a des méthodes pour déterminer, tant la quantité de l'oxide ferrique, que celle de l'oxide ferreux. On peut même souvent employer ces méthodes lorsque les deux oxides du fer sont accompagnés d'autres substances; mais il est nécessaire alors que le tout se dissolve dans l'acide hydrochlorique.

Pour déterminer la quantité de l'oxide ferrique, on se sert de la méthode suivante : On prend une quantité de la substance qui a été pesée exactement, et on l'introduit dans un flacon spacieux qui soit susceptible d'être parfaitement clos avec un bouchon de verre. On peut employer la substance en morceaux, lorsque sous cette forme elle se dissout aisément dans l'acide hydrochlorique; autrement, on la pulvérise avant de la peser. Le flacon est ensuite rempli de gaz acide carbonique, que l'on fait arriver jusque auprès de son fond, par le moyen d'un tube de verre, en ayant soin que celui-ci ne pose point sur la substance qui va être examinée. Lorsqu'on juge que le gaz acide carbonique, qui est plus pesant que l'air atmosphérique, a chassé ce dernier du flacon, on retire le

tube, on verse rapidement dans le flacon la quantité d'acide hydrochlorique nécessaire pour opérer la dissolution, et on le bouche; pour plus de sûreté, on noue encore une vessie de cochon mouillée autour du bouchon. Quand la dissolution de la substance est opérée complètement, on débouche le flacon, et on le remplit promptement d'eau tenant en dissolution autant de sulfide hydrique que possible. Cette dissolution de sulfide hydrique doit avoir été préparée peu de temps auparavant; elle doit en outre être parfaitement claire et exempte de soufre en liberté. On bouche de suite le flacon, et on rattache la vessie de cochon. L'eau devient laiteuse; mais elle s'éclaircit au bout de quelques jours, et il s'y forme un dépôt de soufre. L'hydrogène du sulfide hydrique a converti l'oxide ferrique qui se trouvait dans la dissolution, en oxide ferreux, tandis que du soufre a été mis en liberté. Si la liqueur ne devient pas laiteuse par l'addition de la dissolution de sulfide hydrique, et qu'il ne se dépose pas de soufre, la substance ne contient pas d'oxide ferrique, mais seulement de l'oxide ferreux. Lorsque le soufre s'est déposé, on décante la liqueur claire, et on la filtre, aussi rapidement que possible, à travers un petit filtre pesé, sur lequel on lave le soufre. Pendant la filtration, il faut éviter autant que possible le contact de l'air, afin qu'il ne se sépare pas de soufre du sulfide hydrique dissous qui n'a point été décomposé. Le soufre est séché sur le filtre, à une très-douce chaleur, puis pesé. Il faut le brûler, après l'avoir pesé, pour voir s'il est pur. Si la substance contenait des matières étrangères qui n'aient point été dissoutes par l'acide hydrochlorique, par exemple une petite quantité d'acide silicique, on les retrouve après la combustion du soufre. On détermine alors leur poids, et on le déduit de celui du soufre. Par le poids de ce dernier, on trouve aisément la quantité d'oxigène qui s'est combinée avec l'hydrogène du sulfide hydrique pour produire de l'eau. Cet

oxigène était uni au fer, avec lequel il constituait de l'oxide ferrique, qui est maintenant converti en oxide ferreux. La quantité de l'oxide ferrique contenu dans la combinaison est donc à celle du soufre obtenu, comme le poids atomique de l'oxide ferrique à celui du soufre.

Il est nécessaire, dans cette expérience, d'employer une quantité suffisante de dissolution de sulfide hydrique. Le flacon doit exhaler sensiblement encore l'odeur du sulfide hydrique quand on le débouche; s'il n'en est point ainsi, la quantité de l'oxide ferrique dans la substance qu'on analyse était trop considérable par rapport à celle de la dissolution de sulfide hydrique.

Une autre méthode pour déterminer la quantité de l'oxide ferrique, a été indiquée par Berzelius. On prend un flacon susceptible d'être bouché d'une manière fort exacte, et on y dissout la substance dans de l'acide hydrochlorique, après en avoir chassé tout l'air atmosphérique par le moyen du gaz acide carbonique. La dissolution peut être favorisée par l'application d'une chaleur douce. Lorsqu'il reste quelque chose qui refuse de se dissoudre, on décante la liqueur claire, et on lave rapidement le résidu avec de l'eau bouillante et purgée d'air. On introduit tout le liquide dans un flacon contenant une quantité pesée d'argent métallique en poudre et d'eau bouillie exempte d'air, dont on remplit le vide qui peut encore rester dans le flacon, qu'on bouche sur-le-champ. La meilleure manière d'obtenir la poudre d'argent dont on a besoin pour cette expérience, consiste à verser sur du chlorure argentique fondu, de l'eau qu'on a rendu faiblement acide, et à laisser ensuite un morceau de zinc plongé dans la liqueur, jusqu'à ce que tout l'argent soit réduit; après avoir enlevé le zinc, on lave le gâteau d'argent avec de l'acide hydrochlorique; on l'écrase entre les doigts, on fait bouillir la poudre avec de l'eau, et on la sèche, mais sans la chauffer fortement. On met la liqueur en digestion

avec cette poudre d'argent, à une température de près de 100° C., et l'on a soin de la remuer souvent. L'argent réduit tout le chlorure ferrique en chlorure ferreux, et forme du chlorure argentique. Quand la liqueur est devenue incolore, ce qui exige quelquefois une digestion de vingt-quatre heures, on décante ce qui est clair, on reçoit l'argent sur un filtre, on le lave, et on le fait sécher, après quoi on en détermine le poids : autant il pèse alors de plus qu'auparavant, autant il a enlevé de chlore au chlorure ferrique. La quantité de chlore qui s'est combinée avec l'argent pour produire du chlorure argentique, est à celle de l'oxide ferrique contenu dans la combinaison, comme le poids d'un atôme double de chlore à celui d'un atôme simple d'oxide ferrique. Ce que la combinaison contenait de plus en oxide de fer, ne consistait qu'en oxide ferreux.

Voici quelle est la méthode à suivre pour déterminer la quantité de l'oxide ferreux dans la substance : On prend un poids quelconque de cette dernière, et on la dissout de la même manière qu'il vient d'être dit, dans un flacon susceptible d'être bien bouché, avec de l'acide hydrochlorique, après avoir rempli le flacon de gaz acide carbonique. Ici le flacon n'a pas besoin d'être aussi grand que lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité de l'oxide ferrique. Une fois la dissolution opérée, on verse rapidement une dissolution de chlorure aurico-potassique ou sodique dans le flacon, et on le bouche ; l'oxide ferreux contenu dans la dissolution réduit l'or, et se convertit en oxide ferrique. S'il ne se réduit point d'or, c'est une preuve que la substance ne contenait point d'oxide ferreux. On en acquiert mieux encore la conviction en ajoutant à une autre dissolution de la substance une dissolution de cyanure ferrico-potassique, au moyen de laquelle les plus petites traces d'oxide ferreux dans une liqueur contenant une grande quantité d'oxide ferrique se reconnaissent à la formation d'un précipité bleu. Lorsque l'or s'est dé-

posé à l'état métallique, on le réunit au bout de quelque temps sur un filtre, on le lave bien, on le fait rougir faiblement, et on en détermine le poids. La quantité de l'oxide ferreux contenu dans la substance est à celle de l'or ainsi obtenu, comme le poids atomique de l'oxide ferreux à celui de l'or. En faisant cette expérience, il est nécessaire d'éviter autant que possible le contact de l'air pendant que la dissolution dans l'acide hydrochlorique s'effectue, afin qu'il ne se convertisse point d'oxide ferreux en oxide ferrique avant l'addition de la dissolution aurique. On n'obtiendrait pas le même résultat si, à la dissolution de chlorure aurico-potassique ou sodique, on substituait celle de chlorure aurique : avec quelque soin que ce dernier ait été préparé, l'or qu'il contient se réduit plus facilement, par l'effet de circonstances accidentelles, que celui qui existe dans le chlorure aurico-potassique ou sodique cristallisé : c'est pourquoi sa dissolution donne des résultats moins certains que celle de ce dernier sel. Si la substance contient une petite quantité de matières étrangères qui soient insolubles dans l'acide hydrochlorique, on les obtient pour résidu en dissolvant l'or réduit dans de l'eau régale; on les réunit alors sur un filtre, on les lave, on les fait rougir, et on en détermine le poids; on déduit ce dernier de celui de l'or réduit, dont alors seulement on connaît la quantité d'une manière exacte et rigoureuse.

Cette méthode de déterminer la quantité de l'oxide ferreux peut être mise en usage dans une foule de cas où celle de trouver la quantité de l'oxide ferrique ne saurait être employée; car on conçoit que celle-ci n'est point applicable lorsque la substance qu'on se propose d'analyser contient des corps susceptibles d'être précipités par le sulfide hydrique.

Il a déjà été dit que ces méthodes ne peuvent point être mises en usage lorsque la substance qu'on veut ana-

lyser n'est pas soluble dans l'acide hydrochlorique. Quand ce cas a lieu, non-seulement on manque de méthodes pour trouver les quantités relatives de l'oxide ferreux et de l'oxide ferrique, mais souvent même aussi on n'a pas de moyen pour déterminer avec certitude à quel degré d'oxidation le fer se trouve dans la substance. En analysant cette dernière, le fer qu'elle contient s'obtient à l'état d'oxide ferrique. Ordinairement on admet que le fer y était à l'état d'oxide ferrique, quand l'analyse ne donne pas d'excédant, et, lorsqu'il y en a un, on suppose que c'est une preuve de l'existence d'une certaine quantité d'oxide ferreux. Si l'analyse a été faite avec soin, cette conclusion est exacte, lorsque le fer entre comme partie constituante principale dans la substance qu'on examine; mais, quand ce dernier cas n'a point lieu, il faut renoncer à l'espoir de déterminer par des expériences le degré d'oxidation auquel le fer se trouvedans la substance sur laquelle on opère. Lors même que les autres oxides contenus dans cette dernière ne sont point réductibles par le gaz hydrogène, on ne saurait employer ce mode de réduction pour déterminer la quantité d'oxigène dans les oxides du fer, parce qu'ordinairement, dans les substances que l'acide hydrochlorique ne peut dissoudre, les oxides du fer ne sont point eux-mêmes susceptibles d'être réduits par le gaz hydrogène. Conclure le degré d'oxidation du fer de la couleur que présente la substance, c'est courir souvent le risque de se tromper beaucoup; cependant on a coutume d'admettre qu'une couleur verte ou noire est due à de l'oxide ferreux, et qu'une couleur rouge, jaune ou blanche, provient, au contraire, de l'oxide ferrique. Il est bien vrai qu'une couleur noire, surtout lorsqu'en même temps la substance agit avec force sur l'aiguille aimentée, annonce la présence de l'oxide ferreux; mais celui-ci peut alors être accompagné d'une grande quantité d'oxide ferrique.

XVI. ZINC.

Détermination du zinc et de l'oxide zincique. — Lorsque l'oxide zincique est contenu seul dans une liqueur de laquelle on doit le séparer quantitativement, il se prête moins bien que la magnésie à ce qu'on le détermine sous la forme de sulfate. Le sulfate zincique perd une portion de son acide par la calcination, ce qui fait qu'après qu'il l'a subie, une petite quantité du sel ne peut plus être dissoute par l'eau.

Le réactif dont on se sert ordinairement pour précipiter l'oxide zincique, est la dissolution de carbonate potassique. Si la dissolution de l'oxide zincique ne contient point de sels ammoniques, on y ajoute un excès de carbonate potassique, et on fait bouillir le tout: on réunit ensuite sur un filtre le carbonate zincique qui s'est précipité, et on le lave. Si, au contraire, la dissolution contient des sels ammoniques, il faut préalablement détruire ces derniers par le carbonate potassique, avec le secours de la chaleur. Le mieux alors, après avoir ajouté à la dissolution assez de carbonate potassique pour pouvoir décomposer les sels ammoniques, est de l'évaporer jusqu'à siccité. On verse ensuite de l'eau chaude sur la masse sèche, on fait bouillir la liqueur, et on réunit le carbonate zincique sur un filtre. Il faut avoir soin de ne pas se tromper à l'égard de la quantité de carbonate potassique qu'on ajoute, et observer les mêmes précautions qui ont été prescrites (p. 27) pour le cas où il s'agit de précipiter la magnésie, au moyen du carbonate potassique, d'une dissolution qui contient des sels ammoniques. Si, après avoir versé un excès de carbonate potassique dans une liqueur contenant de l'oxide zincique, on évaporait jusqu'à siccité très-lentement et à une douce chaleur, qu'on versât de l'eau froide sur la masse sèche, et qu'ensuite on réunît le carbonate zincique sur un filtre, la liqueur filtrée retiendrait

encore beaucoup d'oxide zincique en dissolution, ce qui n'a pas lieu quand on fait dessécher le liquide à une forte chaleur, et qu'on traite le résidu ainsi qu'il a été prescrit précédemment.

Quand on précipite l'oxide zincique par le carbonate potassique, il ne faut jamais négliger d'examiner si la liqueur séparée du carbonate zincique par la filtration contient encore de l'oxide zincique. Le meilleur moyen de s'en assurer consiste à y verser quelques gouttes de sulfhydrate ammonique. S'il se produit ainsi un volumineux précipité blanc, c'est une preuve qu'il y a encore de l'oxide zincique dissous. Cette petite quantité de sulfure zincique est traitée ensuite comme il sera dit tout à l'heure. Lorsque les précautions prescrites ont été observées dans la précipitation du carbonate zincique, on ne peut obtenir par cette épreuve que des quantités impondérables de sulfure de zinc.

La carbonate zincique qu'on a obtenu est séché, puis rougi dans un creuset de platine, sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air; il perd ainsi son acide carbonique, après quoi on le pèse.

Souvent on se sert de sulfhydrate ammonique pour précipiter l'oxide zincique à l'état de sulfure zincique. Si la dissolution du sel zincique est neutre, on y ajoute immédiatement du sulfhydrate ammonique; si elle est acide, on commence par la sursaturer avec de l'ammoniaque, qui, lorsqu'on en met une suffisante quantité, dissout l'oxide zincique; ensuite on précipite du sulfure zincique, qui est insoluble dans tout excès quelconque d'ammoniaque. Le sulfure zincique se sépare sous la forme d'un volumineux précipité blanc, qu'on ne doit pas filtrer avant qu'il se soit complètement déposé; on décante alors le liquide clair, et on jette le sulfure sur un filtre. Si l'on néglige cette précaution, le sulfure zincique bouche de suite les pores du papier, et la liqueur ne traverse plus le filtre

qu'avec une lenteur extrême. Le sulfure est lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique; on le retire encore humide de l'entonnoir, et on le met digérer, avec le filtre, dans de l'acide hydrochlorique concentré, qui le dissout en donnant lieu à un dégagement de gaz sulfide hydrique. Lorsque la digestion a duré assez long-temps pour que l'odeur du sulfide hydrique ait disparu presque entièrement, on filtre la liqueur, et on précipite l'oxide zincique par le carbonate potassique.

Manière de séparer l'oxide zincique de l'oxide ferrique. — On sépare l'oxide zincique de l'oxide ferrique, quand sa quantité est très-peu considérable relativement à celle de ce dernier, en se servant d'ammoniaque pure, dont on verse un excès dans la dissolution des deux oxides. L'oxide zincique reste dissous, tandis que l'oxide ferrique se précipite. Après avoir séparé la liqueur de ce dernier, par la filtration, on précipite l'oxide zincique, en y versant du carbonate potassique, et l'évaporant jusqu'à siccité. Cependant, si la quantité de l'oxide zincique l'emporte sur celle de l'oxide ferrique, il est difficile d'obtenir ce dernier exempt d'oxide zincique. Dans ce cas, il faut séparer les deux oxides par le succinate ammonique ou par le succinate sodique, en ayant soin, avant d'ajouter le sel, de neutraliser la dissolution par l'ammoniaque, ou plutôt de l'en sursaturer très-légèrement, de manière à précipiter une très-petite quantité d'oxide ferrique.

Manière de séparer l'oxide zincique de l'oxide ferreux. — Lorsqu'on a de l'oxide zincique et de l'oxide ferreux à séparer l'un de l'autre, il faut commencer par convertir celui-ci en oxide ferrique, en chauffant le tout avec de l'acide nitrique. Si la liqueur qui contient les deux oxides est très-étendue, il vaut mieux, pour transformer l'oxide ferreux en un degré supérieur d'oxidation, faire passer un courant de chlore gazeux à travers le li-

quide, ou, si ce dernier est moins étendu, y ajouter une dissolution aqueuse soit de chlore, soit de brome. La conversion de l'oxide ferreux en oxide ferrique s'effectue très-aisément par ce moyen, surtout lorsqu'on a eu soin auparavant de tenir la liqueur dans un endroit médiocrement échauffé.

Manière de séparer l'oxide zincique de l'oxide manganeux. — L'oxide zincique peut être séparé de l'oxide manganeux par la potasse pure. Lors même qu'on ajoute un grand excès de dissolution de potasse à la dissolution des deux oxides, qu'on fait bouillir le tout pendant longtemps, qu'ensuite on filtre et lave avec beaucoup de soin l'oxide manganeux, qui, au contact de l'air, se convertit partiellement en oxide manganique, il n'en reste pas moins combiné avec le manganèse une petite quantité d'oxide zincique, qu'on ne peut point enlever par la potasse. Il faut donc s'y prendre d'une toute autre manière pour séparer ces deux oxides. On les précipite tous deux ensemble, par le carbonate potassique, à l'état de carbonates, que l'on convertit en chlorures métalliques. Le chlorure zincique est volatil, et on peut le séparer du chlorure manganique par la distillation. Voici quelle est la marche à suivre dans cette expérience : On fait rougir fortement les carbonates, puis on les pèse ; tous deux perdent leur acide carbonique par la calcination ; on a pour résidu de l'oxide zincique et de l'oxide mangano-manganique. On introduit ce résidu dans une petite boule de verre, aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre. L'un de ces tubes doit avoir plus du double de la longueur de l'autre, et tous deux doivent ne point être d'un trop petit diamètre. On pèse la boule, avec les tubes, avant d'y introduire les oxides. Cela fait, on y met la quantité nécessaire de ces derniers, en nettoyant les tubes de verre, avec la barbe d'une plume, de toutes les particules qui auraient pu y demeurer fixées. On pèse de

nouveau l'appareil. Cette seconde pesée apprend quelle est la quantité d'oxides sur laquelle on va opérer. On dirige alors sur les oxides un courant de gaz chloride hydrique sec qui se dégage d'un flacon *a* (pl. II. fig. 2) dans lequel on a introduit du sel marin, avant de monter l'appareil. L'ouverture de ce flacon est close avec un bouchon à travers lequel passe le col d'un entonnoir de sûreté *b*, qui ne doit plonger que de quelques pouces dans le vase, et dont le mieux est de terminer l'extrémité inférieure en pointe. On verse peu à peu de l'acide sulfurique concentré, par cet entonnoir, dans le flacon. Le courant de gaz qui est mis en évidence par là, s'échappe par un tube de dégagement courbé à angle droit, et sur la longueur duquel on a soufflé deux boules *cc*, destinées à recevoir la plus grande partie de l'humidité. Afin d'obtenir le gaz parfaitement sec, on le fait encore passer à travers un tube de verre *d* rempli de chlorure calcique, et uni au tube de dégagement par le moyen d'un anneau en caoutchouc. L'autre extrémité du tube plein de chlorure calcique, est jointe également, par un tube de caoutchouc, avec la boule *e*, dans laquelle sont placés les oxides. Le plus long des deux tubes soudés aux côtés de cette boule a été courbé à angle droit sur une lampe à esprit de vin à double courant d'air; cependant la courbure ne lui a été donnée qu'après la seconde pesée de la boule de verre, sans quoi il eût été difficile de peser celle-ci avec les oxides. Le tube courbé à angle droit passe à travers le trou d'un bouchon qui ferme l'orifice du flacon *k*. Ce flacon est à moitié rempli d'eau, à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque. Le tube se termine à quelques lignes au-dessous de la surface du liquide. Le bouchon du flacon *k* est percé d'un second trou, qui livre passage à un tube de dégagement. Lorsque l'air atmosphérique a été chassé de l'appareil par le gaz chloride hydrique, on chauffe peu à peu la boule *e* avec la flamme d'une lampe à es-

prit de vin à double courant d'air. Les oxides se convertissent par là en chlorures métalliques, dont la formation n'a cependant lieu qu'avec assez de lenteur. Le chlorure zincique se volatilise; mais sa volatilisation complète n'a lieu qu'au moyen de la plus forte chaleur qu'on puisse produire avec la lampe à esprit de vin à double courant d'air. Si la quantité du chlorure zincique qui a été formé est considérable, plusieurs heures s'écoulent avant qu'il soit distillé en totalité. Il est nécessaire que le tube courbé à angle droit ait un diamètre assez grand, de quatre lignes environ, afin que le chlorure zincique ne l'obstrue point. On se sert d'une petite lampe à esprit de vin pour chasser le chlorure zincique de la boule de verre *e*, et le faire couler dans le flacon *k*. S'il se rassemblait dans le coude du tube, le mieux serait de diriger sur ce point, avec un chalumeau, une flamme d'esprit de vin, qui le ferait tomber dans le liquide du flacon *k*, où il se dissout. Lorsqu'il ne se dégage plus de chlorure zincique de la boule *e*, l'expérience est terminée. On éloigne peu à peu la flamme de la lampe, tandis qu'un courant de gaz chloride hydrique continue à traverser l'appareil. Cependant il faut qu'avant le refroidissement l'orifice du tube ait été ramené en *k* au dessus de la surface du liquide. Après le refroidissement complet, on coupe avec circonspection la partie du tube en *h*, lorsqu'on a chassé le chlorure zincique jusque là; ou, si l'on n'a pu y parvenir, on coupe le tube à une petite distance de la boule *e*, et l'on fait soigneusement couler dans le flacon *k* le chlorure zincique qui s'y trouve. Le liquide du flacon *k* contient alors tout le zinc qui existait à l'état d'oxide zincique dans la boule *e*. On ajoute à cette liqueur une suffisante quantité de carbonate potassique, et on précipite l'oxide zincique de la manière qui a été prescrite plus haut. Ensuite on nettoye et on fait sécher la portion du tube de verre dans laquelle le chlorure zincique était contenu; on pèse la

boule *e*, et on dissout le chlorure manganeux qui s'y trouve. On fait sécher le boule, et on la pèse de nouveau, pour savoir, d'après sa diminution de poids, à combien s'élève la quantité du chlorure manganeux. Mais comme il arrive souvent, dans cette opération, que le verre de la boule est attaqué un peu, et que par conséquent le chlorure manganeux ne peut point être dissous d'une manière complète, on n'obtient point par là un résultat fort exact. Il faut donc, après avoir dissous dans l'eau le chlorure manganeux contenu dans la boule *e*, laver celle-ci, d'abord avec un peu d'acide hydrochlorique étendu, puis avec de l'eau pure, et réunir les deux liqueurs au chlorure manganeux dissous, d'où résulte une dissolution claire. S'il se sépare de très-faibles traces d'acide silicique provenant du verre, on les enlève par la filtration. L'oxide manganeux est ensuite précipité de la liqueur filtrée par le carbonate potassique, ainsi qu'il a été dit précédemment (p. 50). On fait rougir le carbonate manganeux, pour le convertir en oxide magano-manganique. Le poids réuni de l'oxide mangano-manganique et de l'oxide zincique obtenu, doit s'accorder avec celui des oxides qui ont été mis en expérience. D'après la proportion qu'on a trouvée entre les deux oxides, dans la quantité sur laquelle on a opéré, on calcule leur quantité dans la masse entière qu'on avait obtenue précédemment et qu'on n'a pas pu mettre toute en expérience, parce qu'il devait nécessairement se perdre quelque chose en introduisant dans la boule *e*, et en nettoyant les tubes de verre soudés avec elle.

Cette méthode, pour séparer l'oxide zincique de l'oxide manganeux, est compliquée, et le résultat qu'elle fournit n'est pas non plus parfaitement exact. Mais on n'en connaît point de meilleure pour séparer les deux oxides l'un de l'autre.

Il serait mieux, aussitôt après avoir converti les oxi-

des en carbonates, de convertir sur-le-champ ceux-ci en chlorures métalliques, en les dissolvant dans de l'acide hydrochlorique et évaporant avec ménagement la liqueur jusqu'à siccité, puis de faire chauffer le chlorure dans l'appareil, en dirigeant dessus du gaz chloride hydrique. De cette manière on épargnerait beaucoup de temps, car les oxides ne se transforment que lentement en chlorures métalliques lorsqu'on fait passer sur eux un courant de gaz chlorure hydrique. Mais ce procédé ne convient pas, parce que les chlorures de zinc et de manganèse ne peuvent point être aussi exactement pesés et introduits dans la boule *e*, que les oxides de ces deux métaux.

Manière de séparer l'oxide zincique de la zircone, des oxides du cérium, de l'yttria, de la thorine et de la glucine. — Pour séparer l'oxide zincique de ces substances, on pourrait avoir recours à l'ammoniaque mise en excès, qui les précipiterait toutes, et ne laisserait que l'oxide zincique dissous. Cependant on ne sait pas si cette méthode donnerait des résultats certains.

Manière de séparer l'oxide zincique de l'alumine. — C'est aussi à l'aide de l'ammoniaque qu'on sépare l'oxide zincique de l'alumine, quand les deux oxides sont dissous dans une liqueur. Cependant on trouve dans la nature une combinaison d'alumine et d'oxide zincique, appelée gahnite, qui est insoluble dans les acides. Ce minéral résiste aussi à l'action du carbonate potassique avec lequel on le fait fondre. On ne peut le rendre soluble dans les acides qu'en le fondant avec de la potasse pure. Le traitement de cette substance par la potasse s'exécute de la même manière que celui de quelques combinaisons silicifères par le même réactif. La marche à suivre sera décrite en détail plus loin, lorsque je parlerai de l'analyse des substances silicifères.

Manière de séparer l'oxide zincique de la magnésie. — On sépare l'oxide zincique de la magnésie de la même

manière que l'oxide manganeux de cette terre. On ajoute du chlorure ammonique à la dissolution, pour que l'ammoniaque qu'on y verse ensuite ne précipite ni la magnésie ni l'oxide zincique; mais on peut se dispenser de cette addition quand la liqueur est acide, parce que la saturation avec l'ammoniaque produit assez de sel ammonique. On verse ensuite du sulfhydrate ammonique dans la dissolution, pour en précipiter l'oxide zincique à l'état de sulfure zincique. On rend acide la liqueur séparée de ce dernier par la filtration, on la chauffe, et, après l'avoir filtrée, on en extrait la magnésie.

Manière de séparer l'oxide zincique de la chaux. — On peut séparer l'oxide zincique de la chaux par le même procédé qui sert à séparer la chaux de la magnésie. On rend la dissolution ammoniacale, et on en précipite la chaux par l'oxalate ammonique. L'oxalate zincique ne se précipite point, parce que l'ammoniaque le retient en dissolution. On verse du carbonate potassique dans la liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration, et on l'évapore jusqu'à siccité, à une forte chaleur; de cette manière, on obtient du carbonate zincique.

On pourrait aussi séparer la chaux de l'oxide zincique en versant de l'ammoniaque dans la dissolution de ces deux substances, et ajoutant ensuite du sulfhydrate ammonique à la liqueur, pour en précipiter l'oxide zincique à l'état de sulfure zincique. Mais celui-ci exigerait qu'on filtrât rapidement, et qu'on eût soin, pendant la filtration, de le garantir autant que possible du contact de l'air, afin qu'il ne s'y mêlât pas de carbonate calcique. Comme on ne peut point ainsi donner au sulfure zincique le temps de se déposer, il est bon d'en opérer la précipitation dans une bouteille qui puisse être bouchée, ce qui permet d'interdire tout accès à l'air atmosphérique. On laisse le sulfure se déposer dans cette bouteille, avant de le jeter sur un filtre. La liqueur qu'on en sé-

pare par la filtration est rendue acide et chauffée ; puis on la filtre, et on précipite la chaux.

Manière de séparer l'oxide zincique de la strontiane. — La meilleure manière de séparer l'oxide zincique de la strontiane est celle qui vient d'être décrite.

Manière de séparer l'oxide zincique de la baryte. — On sépare la baryte de l'oxide zincique en précipitant la première de la liqueur par l'acide sulfurique, et précipitant ensuite l'oxide zincique du liquide séparé du sulfate barytique par la filtration.

Manière de séparer l'oxide zincique des alcalis. — Pour séparer l'oxide zincique des alcalis fixes, on rend la dissolution ammoniacale, et on en précipite l'oxide zincique, à l'état de sulfure zincique, au moyen du sulfhydrate ammonique. La liqueur filtrée est ensuite rendue acide, chauffée et filtrée, après quoi on l'évapore jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec : les alcalis restent combinés avec l'acide auquel ils étaient unis avant leur séparation, quand toutefois ils ne forment point avec lui un sel susceptible d'être détruit par l'action de la chaleur.

XVII. COBALT.

Détermination du cobalt et de l'oxide cobaltique. — Une dissolution de potasse pure est le meilleur réactif pour précipiter l'oxide cobaltique de ses dissolutions. Le précipité est volumineux, et il a une couleur bleue, qui passe au vert, au bout de quelque temps. Il est bon de précipiter l'oxide à chaud, ou de chauffer un peu après la précipitation ; la couleur du précipité change ainsi, et devient d'un rose sale par l'effet d'une ébullition prolongée, ce qui n'arrive cependant pas toujours, même lorsque les dissolutions cobaltiques ont préalablement été étendues d'une quantité d'eau égale à la leur. L'oxide précipité est difficile à laver : aussi le mieux est-il d'em-

ployer pour cela de l'eau chaude. Après le lavage, on le sèche et on le fait rougir, ce qui le rend noir, puis on le pèse. Cependant, lorsqu'on suit cette marche, il est absolument impossible de déterminer la quantité de l'oxide cobaltique d'une manière exacte, ni même approximative. Après avoir fait rougir l'oxide à plusieurs reprises, on obtient à chaque fois des poids différens, et toujours on trouve une quantité d'oxide supérieure à celle qu'on devrait avoir. La raison en est que la calcination le fait passer à un état supérieur d'oxidation, inconvénient qu'on ne saurait éviter, même en le laissant refroidir promptement dans un creuset couvert. Par conséquent, lorsqu'on veut déterminer avec précision la quantité de cobalt que contient l'oxide rougi, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'en peser une certaine quantité, de la convertir en cobalt par le gaz hydrogène, et de calculer, d'après le poids du métal, la quantité totale de l'oxide. La réduction s'exécute de la manière suivante : La bouteille *a* (pl. II, fig. 3) contenant du zinc et de l'eau, on y verse de l'acide sulfurique par l'entonnoir *b*, et l'on dégage ainsi un courant lent de gaz hydrogène. Celui-ci s'échappe par un tube de verre courbé à angle droit, et muni de deux boules *cc*, dans lesquelles se condense la plus grande partie de l'humidité du gaz ; pour dessécher complètement ce dernier, on le fait passer à travers un autre tube de verre *d* rempli de chlorure calcique, après quoi il arrive, dans la boule de verre *g*, sur l'oxide cobaltique rougi. Aux deux côtés de cette boule *g*, qui doit être en verre fort et difficile à fondre, sont soudés deux tubes de verre. On l'a pesée vide ; puis, après y avoir introduit l'oxide et avoir nettoyé les tubes avec une barbe de plume des particules qui auraient pu y rester adhérentes, on l'a pesée de nouveau, afin de savoir quelle est la quantité d'oxide sur laquelle on opère. Les diverses parties de l'appareil sont réunies par des tubes de caoutchouc. Lorsque tout l'ap-

pareil est plein de gaz hydrogène, on commence à chauffer doucement la boule *g* avec l'oxide cobaltique; on augmente la chaleur par degrés, jusqu'à ce que la boule soit bien rouge. Cette forte chaleur rouge est absolument nécessaire, parce que sans cela le cobalt réduit s'enflammerait pyrophoriquement au contact de l'air atmosphérique. Il se produit de l'eau, dont une partie s'échappe avec le gaz hydrogène excédant, mais dont une autre partie se dépose en gouttelettes dans le tube postérieur de la boule *g*, d'où on la chasse avec la flamme d'une petite lampe à esprit de vin. Lorsqu'il ne se forme plus d'eau, tout l'oxide cobaltique est converti en métal : on cesse de chauffer la boule, mais en continuant encore pendant le refroidissement à faire passer du gaz hydrogène sur le régule. Après le refroidissement complet, on pèse la boule *g* avec le cobalt réduit. Cette pesée fait connaître la quantité de métal existant dans celle d'oxide sur laquelle on a opéré, la différence entre les deux dernières pesées indiquant la quantité d'oxigène qui se trouvait dans l'oxide cobaltique. D'après la proportion du métal et de l'oxigène dans la quantité d'oxide qui a été mise en expérience, on calcule la quantité de l'un et de l'autre dans la masse entière de l'oxide, parce qu'on n'a pu soumettre la totalité de cette dernière à la réduction. Si le cobalt était à l'état d'oxide dans la substance analysée, on calcule la quantité de celui-ci d'après celle de métal qu'on a obtenue. Lorsque l'oxide cobaltique dont on s'est servi pour opérer la réduction n'a pas été bien lavé, et qu'il contient des substances étrangères, notamment de l'alumine, le métal réduit s'enflamme pyrophoriquement à l'air, avec quelque force même qu'on l'ait calciné.

Une dissolution de carbonate potassique, même lorsqu'on fait bouillir les dissolutions d'oxide cobaltique avec elle, et que celles-ci ne contiennent pas de sels ammoniques, ne précipite point l'oxide cobaltique complétement,

comme fait la potasse pure ; mais, quand on agit avec la circonspection convenable, ce dernier réactif peut précipiter si complétement l'oxide cobaltique, que le sulfhydrate ammonique n'en fasse plus ensuite découvrir aucune trace dans la liqueur filtrée.

Si la liqueur de laquelle on veut précipiter l'oxide cobaltique contient de l'ammoniaque libre et des sels ammoniques, l'oxide ne saurait être précipité par la potasse. Il est vrai qu'on peut mêler la dissolution avec une suffisante quantité de carbonate potassique, et détruire ensuite peu à peu les sels ammoniques par l'évaporation; mais cette méthode, surtout lorsque les sels ammoniques sont abondans, est assez compliquée, et d'ailleurs elle ne donne point un résultat exact, même lorsqu'on a poussé l'évaporation jusqu'à siccité; car l'oxide cobaltique n'est point précipité complétement par les carbonates alcalins, et par l'évaporation à siccité, il se convertit en suroxide de cobalt. Il est donc préférable et plus expéditif, dans ces cas, de précipiter l'oxide cobaltique, à l'état de sulfure cobaltique, par le sulfhydrate ammonique. La dissolution de l'oxide doit être neutre ; on peut aussi la rendre ammoniacale, car le sulfure cobaltique est absolument insoluble dans les alcalis libres. Le sulfure cobaltique forme un précipité noir, qui est moins volumineux que celui du sulfure de fer, et qui ne s'oxide pas aussi aisément à l'air. On se sert, pour le laver, d'une eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique, ce qui vaut mieux que d'employer l'eau pure. Pour déterminer la quantité du colbat, dans le sulfure cobaltique, on le retire encore humide de l'entonnoir, et on le met avec le filtre dans un verre à patte : puis on le fait digérer à chaud avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale, jusqu'à ce que tout le cobalt soit dissous, et qu'il ne reste plus que du soufre jaune. La digestion doit se faire dans le plus court espace de temps possible, parce que l'action

prolongée de l'acide nitrique ou de l'eau régale sur le filtre, dissoudrait assez de matière organique pour que la précipitation de l'oxide cobaltique par la potasse ne pût plus avoir lieu ensuite d'une manière complète. L'acide hydrochlorique seul n'a pas le pouvoir de décomposer le sulfure cobaltique. On étend ensuite la dissolution avec de l'eau, on la filtre, et on lave le résidu; puis on précipite l'oxide cobaltique par la dissolution de potasse. L'oxide ainsi obtenu est rougi au feu et pesé. On en réduit alors une partie, par le moyen du gaz hydrogène, et d'après la quantité de métal qu'on y trouve, on détermine celle de ce même métal dans la totalité du précipité d'oxide cobaltique.

Détermination du suroxide de cobalt. — Le suroxide de cobalt se réduit, comme l'oxide cobaltique, en cobalt métallique, quand on le traite par le gaz hydrogène à une température élevée. S'il est mêlé avec d'autres oxides dont on ne puisse le séparer que dans des dissolutions, il faut dissoudre la substance dans de l'acide hydrochlorique. En la chauffant avec ce dernier, le suroxide de cobalt se convertit en chlorure cobaltique, avec dégagement de chlore. On précipite ensuite de l'oxide cobaltique de la dissolution, en y versant de la potasse.

On rencontre souvent de nombreuses difficultés à séparer l'oxide cobaltique d'autres substances, parmi lesquelles il s'en trouve plusieurs dont on ne parvient à le dégager que par des moyens dont l'emploi exige une grande sagacité.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de l'oxide zincique. — L'oxide cobaltique ne peut point être séparé de l'oxide zincique par la dissolution de potasse pure, même en faisant bouillir la dissolution des deux oxides avec un grand excès de cette dernière. L'oxide zincique se dissout bien par là, mais l'oxide cobaltique, qui reste sans se dissoudre, en retient toujours une grande quantité, dont

nul excès de potasse ne parvient à le dégager. La seule méthode de séparer complétement ces deux oxides l'un de l'autre, consiste à les convertir en chlorures métalliques, et à isoler le chlorure zincique volatil du chlorure cobaltique, pendant qu'on fait arriver un courant de gaz chloride hydrique sur les deux corps. On commence par précipiter les deux oxides, à l'état de carbonate, au moyen du carbonate potassique. Si la liqueur contient des sels ammoniques, on doit opérer la précipitation par un excès de ce réactif, comme s'il s'agissait de précipiter de l'oxide zincique seulement (p. 85.). La liqueur filtrée peut retenir encore un peu d'oxide cobaltique, qu'on précipite par le sulfhydrate ammonique, et qu'on détermine à part. Les carbonates obtenus sont rougis au feu, ce qui les dépouille de leur acide carbonique. On les pèse ensuite, et, pour séparer les oxides l'un de l'autre, on les traite, dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 2, de la même manière absolument que s'il s'agissait d'un mélange d'oxides de zinc et de manganèse.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de l'oxide ferrique. — On emploie, pour séparer l'oxide cobaltique de l'oxide ferrique, les mêmes moyens que pour dégager celui-ci de l'oxide manganeux. A la dissolution des deux oxides on ajoute, surtout quand il y a peu d'oxide ferrique, du chlorure ammonique qui, mis en suffisante quantité dans une dissolution d'oxide cobaltique, empêche ce dernier d'être précipité par l'ammoniaque. Si la dissolution est fort acide, on peut se dispenser d'y ajouter du chlorure ammonique. On sature ensuite la liqueur avec de l'ammoniaque, en observant les mêmes précautions que celles qui ont été décrites p. 65. Puis on précipite l'oxide ferrique par un succinate alcalin neutre, et l'on traite le succinate ferrique ainsi qu'il a été dit précédemment. On détermine alors la quantité d'oxide cobaltique contenue dans la liqueur qui a été séparée du succinate ferrique par

la filtration. Pour cela, on y verse du sulfhydrate ammonique, afin de précipiter l'oxide à l'état de sulfure cobaltique, qu'on traite comme il a été prescrit plus haut.

Souvent on sépare les deux oxides par l'ammoniaque seulement. Mais il faut alors ajouter une très-grande quantité de chlorure ammonique à la liqueur, ce dont on peut néanmoins se dispenser si elle est fort acide. Cette méthode de précipiter l'oxide ferrique, non par le succinate ammonique, mais par l'ammoniaque, et de le séparer ainsi de l'oxide cobaltique, convient surtout lorsque sa quantité est très-faible relativement à celle de ce dernier. Cependant elle n'est point aussi exacte que la première.

Quoi qu'il en soit, ni l'une ni l'autre de ces deux méthodes ne procure de l'oxide ferrique parfaitement exempt de toutes traces d'oxide cobaltique, dont la présence peut y être constatée à l'aide du chalumeau.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de l'oxide ferreux. — Lorsqu'on a de l'oxide ferreux et de l'oxide cobaltique à séparer l'un de l'autre, il faut commencer par convertir le premier en oxide ferrique, soit par l'acide nitrique, soit par un courant de chlore gazeux, si les dissolutions sont acides et étendues.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de l'oxide manganeux. — Il est très-difficile de séparer l'oxide cobaltique de l'oxide manganeux. On n'y parvient qu'autant qu'on convertit les deux oxides en chlorures métalliques, et qu'on traite ceux-ci par le gaz hydrogène, ce qui réduit le chlorure cobaltique en cobalt métallique, tandis que le chlorure manganeux reste sans éprouver aucun changement. On commence par précipiter les deux oxides ensemble: opération pour laquelle on peut employer une dissolution de potasse pure, si la liqueur ne contient point de sels ammoniques ou d'ammoniaque. Quand elle en contient, on doit se servir du carbonate

potassique, avec un excès duquel on évapore la liqueur jusqu'à siccité. On peut aussi, ce qui vaut mieux, précipiter les deux oxides ensemble d'une dissolution neutre ou ammoniacale, par le sulfhydrate ammonique, décomposer les sulfures par l'acide nitrique, et précipiter les deux oxides de leur dissolution nitrique en versant dans celle-ci une dissolution de potasse. On lave les oxides, on les fait rougir et on les pèse. On en introduit autant qu'on le juge nécessaire dans une boule de verre aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre, et, tandis qu'on fait chauffer la boule, on dirige sur eux un courant de gaz chloride hydrique, afin de les convertir en chlorures métalliques. Pour dégager le gaz chloride hydrique on se sert d'une bouteille semblable à celle de l'appareil représenté pl. II, fig. 2. Il faut un laps de temps très-long pour que les oxides soient complètement convertis en chlorures métalliques. C'est pourquoi il serait beaucoup plus avantageux d'opérer cette conversion en dissolvant les oxides dans de l'acide hydrochlorique : cependant il n'est pas possible d'en introduire avec exactitude une quantité déterminée dans une boule de verre. Lorsque la conversion en chlorures métalliques est accomplie, on fait passer du gaz hydrogène sec sur ces chlorures, tandis que l'on chauffe fortement la boule dans laquelle ils se trouvent. On emploie à cet effet un appareil semblable à celui qui sert pour la réduction de l'oxide cobaltique, et qui est représenté pl. II, fig. 3. Le dégagement du gaz hydrogène ne doit être arrêté que quand il ne se dégage plus que des quantités insignifiantes de gaz chloride hydrique ; on ne peut jamais arriver à ce que le dégagement de ce dernier gaz cesse tout-à-fait, car, même après la réduction complète du chlorure cobaltique, des traces extrêmement légères de gaz chloride hydrique s'exhalent du chlorure manganeux, que le gaz hydrogène ne réduit point, à la vérité, mais qui attaque le verre sous l'influence d'une forte chaleur.

Par conséquent dès qu'il ne se forme plus qu'un nuage presque imperceptible quand on tient à l'extrémité de l'appareil une baguette de verre qui a été trempée dans l'ammoniaque, on laisse refroidir la boule, sans néanmoins arrêter encore le dégagement du gaz hydrogène. Après le refroidissement parfait, on plonge la boule dans de l'eau, qui dissout le chlorure manganeux, et laisse du cobalt métallique extrêmement divisé. Cependant le chlorure manganeux n'est pas dissous d'une manière complète; il en reste encore des flocons bruns, qui augmentent lorsque la dissolution reste exposée pendant long-temps à l'air atmosphérique. Mais il suffit de quelques gouttes d'acide hydrochlorique pour dissoudre ces flocons. Comme ils restent plus long-temps en suspension dans l'eau que le cobalt métallique, on peut les décanter avec la dissolution de chlorure manganeux. On verse alors sur le cobalt de l'eau qu'on a rendue faiblement acide en y ajoutant quelques gouttes d'acide hydrochlorique très-étendu : cette eau dissout complètement les traces de manganèse qui pourraient rester encore, mais n'attaque point le cobalt; on la décante promptement, et on lave de nouveau le métal avec de l'eau pure. On peut le réunir sur un filtre pesé, le sécher rapidement à une chaleur très-modérée, et le peser ensuite. Si l'on veut acquérir plus de certitude encore, on en pèse une portion, qu'on chauffe dans du gaz hydrogène, ainsi qu'il a été dit p. 95. Prenant alors la dissolution du chlorure manganeux, on en précipite du carbonate manganeux, par le carbonate potassique, comme il a été prescrit précédemment, p. 50.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de l'alumine.— L'oxide cobaltique peut être séparée de l'alumine par la dissolution de potasse pure, qui le précipite, en laissant la terre dissoute.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de la magnésie. — Voici quelle est la meilleure manière de séparer l'oxide

cobaltique de la magnésie. A la dissolution des deux oxides, on ajoute assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque qu'on y verse ensuite ne précipite ni l'un ni l'autre. Cette addition n'est point nécessaire quand la liqueur est acide. On verse alors du sulfhydrate ammonique dans la liqueur. Le sulfure cobaltique qui se précipite est recueilli sur un filtre, et lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. Pour déterminer la quantité de cobalt qu'il contient, on le traite comme je l'ai dit précédemment. Quant à la liqueur séparée du sulfure cobaltique par la filtration, on détruit par un acide l'excès de sulfhydrate ammonique qui s'y trouve, et on détermine ensuite la quantité de magnésie qu'elle tient en dissolution.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de la chaux. — On sépare l'oxide cobaltique de la chaux par l'oxalate ammonique. A la dissolution des deux oxides, on ajoute assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque qu'on y verse ensuite ne précipite pas d'oxide cobaltique; on peut se dispenser de cette addition quand la liqueur est acide. On précipite alors la chaux par l'oxalate ammonique, et après avoir filtré la liqueur, on en précipite à son tour l'oxide cobaltique par les moyens qui ont été indiqués plus haut. Mais il est nécessaire de filtrer très-rapidement l'oxalate calcique, et d'éviter autant que possible le contact de l'air, afin que l'oxide cobaltique n'absorbe point d'oxigène dans la liqueur ammoniacale. Comme l'oxalate cobaltique exige une grande quantité d'ammoniaque pour se dissoudre, on ne saurait guère recommander cette méthode, quoique ce soit celle qu'on emploie ordinairement. On obtient un meilleur résultat en procédant comme il suit : A la dissolution ammoniacale des deux substances, on ajoute du sulfhydrate ammonique, qui précipite l'oxide cobaltique à l'état de sulfure cobaltique. On filtre rapidement, et, pendant la filtration, on évite

autant que possible le contact de l'air atmosphérique, afin que l'oxide cobaltique ne se mêle point avec du carbonate calcique; ensuite on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de snlfhydrate ammonique. Prenant alors la liqueur séparée du sulfure cobaltique par la filtration, on détruit l'excès de sulfhydrate ammonique en y versant de l'acide hydrochlorique, puis on en précipite la chaux. Il est bon d'employer une bouteille susceptible d'être bien bouchée, pour laisser au sulfure cobaltique le temps de bien se déposer, et de ne filtrer qu'après, afin que la chaux contenue dans la dissolution puisse traverser le filtre avant que l'air atmosphérique ait donné naissance à du carbonate calcique.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de la strontiane. — Pour séparer l'oxide cobaltique de la strontiane, on employe le même procédé que pour l'isoler de la chaux. On pourrait aussi opérer cette séparation au moyen de l'acide sulfurique.

Manière de séparer l'oxide cobaltique de la baryte. — C'est avec de l'acide sulfurique qu'on sépare l'oxide cobaltique de la baryte. Après avoir débarrassé la liqueur du sulfate barytique, par la filtration, on en précipite l'oxide cobaltique par de la potasse pure.

Manière de séparer l'oxide cobaltique des alcalis. — Pour séparer l'oxide cobaltique des alcalis fixes, on ajoute à la dissolution neutre ou ammoniacale du sulfhydrate ammonique, qui précipite du sulfure cobaltique. Prenant alors la liqueur filtrée, on y détruit d'abord l'excès de sulfhydrate ammonique par un acide, après quoi on détermine la quantité de l'alcali, par les moyens connus.

VIII. NICKEL.

Détermination du nickel et de l'oxide niccolique. — La dissolution de potasse pure est, de même qu'à l'égard

de l'oxide cobaltique, le meilleur réactif qu'on puisse employer pour précipiter l'oxide niccolique de ses dissolutions. Elle y produit un volumineux précipité vert-pomme, qui le contient si bien tout entier, qu'on n'en peut plus découvrir la moindre trace dans la liqueur filtrée, lorsque la précipitation a été faite avec les précautions convenables, et principalement qu'on a chauffé le tout jusqu'à l'ébullition. Le précipité est difficile à laver: aussi ne doit-on se servir que d'eau chaude pour en opérer le lavage, après lequel on le sèche, on le calcine et on le pèse. La calcination le rend noir : il n'est alors composé que d'oxide niccolique pur, qui n'éprouve aucune altération dans son poids lorsqu'on le fait rougir et refroidir plusieurs fois de suite. Il n'y a donc point nécessité de réduire cet oxide par le gaz hydrogène, ce qui est indispensable à l'égard de l'oxide cobaltique. On doit toujours se servir de potasse pure pour opérer la précipitation de l'oxide niccolique, attendu que le carbonate potassique ne le précipite pas d'une manière aussi complète, à beaucoup près.

La potasse pure précipite complètement, et même à froid, l'oxide niccolique, non-seulement de dissolutions qui contiennent du chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, mais encore de dissolutions dans lesquelles il y a de l'ammoniaque libre. Cette manière de se comporter avec la potasse, distingue éminemment l'oxide niccolique de l'oxide cobaltique.

Le sulfhydrate ammonique ne précipite pas l'oxide niccolique aussi bien que l'oxide cobaltique de dissolutions neutres ou rendues ammoniacales, parce que le sulfure niccolique est un peu soluble dans un excès de ce réactif, avec lequel il forme une dissolution brune, qui, dans l'état de concentration, est tout-à-fait opaque. Lorsqu'on évapore cette dissolution, il s'en précipite bien, d'après Berzelius, une partie du sulfure niccolique, mais une autre portion de celui-ci se convertit en oxide et reste

dissoute. La meilleure manière de précipiter l'oxide niccolique, à l'état de sulfure niccolique, de ses dissolutions neutres ou ammoniacales, est celle-ci : On met la liqueur étendue de beaucoup d'eau dans un verre à patte, et l'on y verse du sulfhydrate ammonique, dont on évite d'ajouter un très-grand excès. Alors on couvre le verre avec du papier gris, et on le laisse en repos pendant quelque temps, dans un endroit très-médiocrement échauffé. L'excès de sulfhydrate ammonique est détruit lentement par l'oxigène et par l'acide carbonique de l'air atmosphérique, tandis que le sulfure niccolique précipité ne s'oxide point. Lorsque la liqueur qui surnage le précipité n'est plus colorée en brunâtre, on réunit le sulfure niccolique sur un filtre, et on le lave rapidement avec de l'eau à laquelle on a ajouté très-peu de sulfhydrate ammonique. En agissant avec la circonspection convenable, on réussit parfaitement à obtenir, exempte de nickel, la liqueur séparée du sulfure niccolique par la filtration. On fait ensuite digérer doucement le sulfure et le filtre avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale, dans un verre à patte, jusqu'à ce que le soufre mis à nu soit de couleur jaune. La digestion ne doit pas durer trop long-temps, sans quoi l'action de l'acide sur le papier du filtre produirait une matière organique soluble, qui pourrait s'opposer à ce que la précipitation de l'oxide niccolique fût complète. On filtre alors la dissolution, on lave le résidu de soufre, et on verse de la dissolution de potasse dans la liqueur, pour précipiter l'oxide niccolique, dont on détermine le poids. Il ne faut pas se servir d'acide hydrochlorique, en place d'acide nitrique ou d'eau régale, parce qu'il ne décompose pas complètement le sulfure niccolique. On ne réussit jamais, ou du moins on ne parvient que très-rarement à décomposer complètement par un acide faible l'excès de sulfhydrate ammonique qui a été ajouté à la dissolution niccolique, sans dé-

composer en même temps un peu du sulfure niccolique qui s'est précipité. Dès qu'on a mis le moindre excès de cet acide, la liqueur séparée du sulfure par la filtration contient de suite de l'oxide niccolique dissous.

Détermination du suroxide de nickel.— Le suroxide de nickel se convertit en oxide niccolique par la calcination. Il peut aussi, quand on le chauffe dans de l'acide hydrochlorique, s'y dissoudre avec dégagement de chlore, et la dissolution de potasse ajoutée ensuite à cette liqueur en précipite de l'oxide niccolique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'oxide cobaltique. — Il est difficile de séparer l'oxide niccolique de l'oxide cobaltique. Aussi les chimistes les plus célèbres ont-ils proposé, pour y parvenir, des méthodes qui sont plus ou moins efficaces. Il ne saurait être question ici des moyens à employer pour obtenir de l'oxide niccolique qui soit exempt d'oxide cobaltique sans qu'on s'attache à mettre en évidence la totalité de celui qui peut exister; je dois me borner à dire quels sont ceux qui conviennent le mieux pour opérer la séparation quantitative de deux oxides.

La meilleure méthode est celle de Phillips, dont Berzelius se sert. Elle consiste à dissoudre les deux oxides dans un acide, et à sursaturer la dissolution avec de l'ammoniaque. S'il se précipite par là un peu d'oxide cobaltique, le sel ammonique qui s'est formé n'était point en assez grande quantité : il faut donc rendre de nouveau la liqueur acide, et la sursaturer une seconde fois avec de l'ammoniaque. On peut aussi ajouter de suite à la dissolution une quantité suffisante de chlorure ammonique, puis la sursaturer avec de l'ammoniaque, après quoi il ne se fera plus de précipité. La dissolution est alors d'un bleu céleste, même lorsque l'acide cobaltique s'y trouve en plus grande proportion que l'oxide niccolique. On l'étend de beaucoup d'eau. Plus l'oxide cobaltique est abondant, et plus on doit y ajouter d'eau ; cependant il faut avoir eu soin de

faire préalablement bouillir cette dernière assez long-temps, afin de lui enlever tout l'air atmosphérique qu'elle pouvait contenir. La dissolution étendue est versée, chaude encore, dans un flacon susceptible d'être bouché, puis on y ajoute de la dissolution de potasse pure, et on bouche le vase. La potasse ne précipite que de l'oxide niccolique de la liqueur ammoniacale; l'oxide cobaltique reste dissous tout entier. Lorsque la dissolution de potasse a totalement dépouillé la liqueur de sa couleur bleue, et lui en a fait prendre une rouge claire ou foncée, qui est due à l'oxide cobaltique dissous, on peut présumer qu'il a été mis assez d'alcali. Dès que l'oxide niccolique s'est entièrement déposé, on verse le liquide clair qui le surnage sur un filtre, puis on le fait tomber lui-même sur ce filtre, et on le lave avec de l'eau chaude. La dilution de la dissolution des deux oxides avec de l'eau purgée d'air est nécessaire parce que l'oxide cobaltique se convertit souvent, dans une liqueur ammoniacale, en suroxide de cobalt, qui se précipite sous la forme d'une poudre noire, et se mêle avec l'ocide niccolique. Plus la dissolution est étendue, et moins l'oxide cobaltique a de facilité pour absorber de l'oxigène. La quantité de potasse qu'on est obligé d'employer pour opérer la précipitation de l'oxide niccolique dans ce cas, est souvent très-considérable, parce qu'il y a beaucoup d'ammoniaque dans la liqueur. C'est pourquoi, lorsqu'on n'obtient pas de précipité après avoir ajouté de la potasse à la liqueur ammoniacale, il faut continuer à verser du réactif, et ne pas trop s'empresser de conclure qu'il n'y a point d'oxide niccolique dans la dissolution. La meilleure manière de dégager l'oxide cobaltique de la liqueur séparée de l'oxide niccolique par la filtration, consiste à le précipiter par le moyen du sulfhydrate ammonique, et à traiter le sulfure cobaltique comme il a été dit p. 97.

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'oxide zincique. — On ne peut séparer l'oxide niccolique de l'oxide

zincique qu'à l'aide du procédé qui sert pour dégager ce dernier de l'oxide cobaltique. Il est donc bien plus facile de séparer l'oxide niccolique de l'oxide cobaltique, que de l'oxide zincique. Veut-on les isoler l'un de l'autre, dans une liqueur, en ajoutant une dissolution de potasse pure, pour dissoudre l'oxide zincique, la séparation ne peut pas être opérée complètement de cette manière, parce que le plus grand excès possible de potasse ne dissoudrait pas la totalité de l'oxide zincique, même en faisant bouillir le tout ensemble. L'oxide zincique se dissout bien dans la potasse, mais il y en a une très-grande partie qui se précipite avec l'oxide niccolique. La même chose arrive aussi quand les deux oxides ont été dissous dans de l'ammoniaque : dans ce cas également, après l'addition d'une dissolution de potasse, il y a bien de l'oxide zincique dissous, mais l'oxide niccolique précipité en retient encore beaucoup. On est donc obligé de convertir les oxides en chlorures métalliques, et de séparer le chlorure zincique du chlorure niccolique par la distillation : c'est ce qui s'exécute précisément de même que la séparation du chlorure zincique d'avec le chlorure manganeux ou le chlorure cobaltique, qui a été décrite p. 88 et 99.

Si le nickel et le zinc sont à l'état métallique dans la substance qu'on veut examiner, ce qui est le cas, par exemple, de plusieurs alliages dont on se sert depuis peu pour remplacer l'argent, le zinc ne peut point être séparé du nickel ou d'autres métaux en faisant passer du gaz chlore sec sur la combinaison, tandis qu'on la chauffe. La conversion en chlorures métalliques s'effectue bien avec une grande facilité sous l'influence de la chaleur rouge, mais on ne parvient point à enlever par la distillation la totalité du chlorure zincique anhydre qui s'est formé. Il paraît que le chlorure zincique a besoin de contenir de l'eau, pour qu'on puisse le séparer aisément d'autres chlorures métalliques par la distillation. Il faut donc, quand

on veut analyser un alliage de zinc et de nickel, le dissoudre dans de l'acide nitrique, et précipiter les oxides de la dissolution bouillante par le moyen du carbonate potassique. Les carbonates zincique et niccolique ainsi obtenus sont ensuite convertis en chlorures métalliques; après quoi on sépare le chlorure zincique du chlorure niccolique par la distillation.

S'il existe d'autres métaux encore dans la combinaison, on emploie d'autres moyens pour les isoler. S'il y a du cuivre, par exemple, on se sert d'une méthode que je décrirai plus tard en traitant de ce métal.

Il faut toujours se rappeler, dans les cas de ce genre, que le carbonate potassique ne précipite pas complètement l'oxide niccolique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'oxide ferrique. — On sépare l'oxide ferrique de l'oxide niccolique par un procédé semblable à celui qui sert quand on veut l'isoler de l'oxide cobaltique. Si la dissolution des deux oxides contient une suffisante quantité de chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniques, on y verse de l'ammoniaque, qui précipite l'oxide ferrique, puis on filtre rapidement et on lave le précipité. La dissolution de potasse sert ensuite à précipiter l'oxide niccolique de la liqueur filtrée. Cette méthode fournit presque un meilleur résultat que si l'on avait recours à un succinate alcalin pour précipiter l'oxide ferrique. On conçoit que, quand la liqueur est acide, il n'est point nécessaire d'y ajouter de chlorure ammonique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'oxide ferreux. — Lorsqu'on a de l'oxide ferreux et de l'oxide niccolique à séparer l'un de l'autre, on commence par convertir le premier en oxide ferrique, et pour cela on fait chauffer la combinaison avec de l'acide nitrique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'oxide manganeux. Il est très-difficile de séparer l'oxide manganeux

de l'oxide niccolique; mais on peut suivre pour cela la même méthode que celle à laquelle on a recours quand il s'agit de séparer l'oxide manganeux de l'oxide cobaltique (p. 100).

Manière de séparer l'oxide niccolique de l'alumine et de la glucine. — On sépare ces terres de l'oxide niccolique par le moyen de la dissolution de potasse pure, en suivant à peu près le même procédé que celui qu'on emploie pour les séparer de l'oxide cobaltique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de la magnésie. — Comme il est fort difficile de précipiter complètement l'oxide niccolique à l'état de sulfure de nickel, par le moyen du sulfhydrate ammonique, la séparation de cet oxide et de la magnésie offre d'assez grandes difficultés. La meilleure manière de l'accomplir est encore la suivante : A la dissolution des deux oxides on ajoute assez de chlorure ammonique pour que l'ammoniaque qu'on y verse ensuite ne produise pas de précipité; puis on précipite l'oxide niccolique, à l'état de sulfure de nickel, par le sulfhydrate ammonique. Si la dissolution des deux oxides est acide, il n'y a pas nécessité d'y ajouter de chlorure ammonique. On évite, autant que possible, de mettre un grand excès de sulfhydrate ammonique, et on laisse le tout tranquille, au contact de l'air, dans un lieu médiocrement échauffé, jusqu'à ce que le sulfure de nickel se soit déposé d'une manière complète. Ensuite on filtre et on lave le précipité avec de l'eau à laquelle on a ajouté une très-petite quantité de sulfhydrate ammonique. Le sulfure de nickel ainsi obtenu est traité comme il a été dit précédemment. La liqueur qu'on en a séparée par la filtration est rendue acide par le moyen d'un acide qu'on y verse, et chauffée; après quoi, on la filtre de nouveau, et on en sépare la magnésie. On ne parvient pas à séparer la magnésie de l'oxide niccolique, lorsque tous deux sont contenus dans une liqueur ammoniacale,

en ajoutant à celle-ci du phosphate sodique, qui précipite la magnésie; car le phosphate ammonico-magnésique obtenu de cette manière, contient encore de l'oxide niccolique, qu'on ne peut lui enlever par nul excès quelconque d'ammoniaque, et qui le colore en verdâtre.

Manière de séparer l'oxide niccolique de la chaux. — On s'y prend de la manière suivante pour séparer l'oxide niccolique de la chaux : On rend ammoniacale la dissolution étendue des deux oxides, puis on précipite la chaux par l'oxalate ammonique, et on filtre rapidement. La dissolution de potasse pure, versée ensuite dans la liqueur filtrée, en précipite l'oxide niccolique.

Manière de séparer l'oxide niccolique de la strontiane et de la baryte. — Pour séparer l'oxide niccolique de la strontiane et de la baryte, on emploie l'acide sulfurique, qui précipite les deux terres; après quoi on précipite l'oxide niccolique de la liqueur filtrée, par le moyen de la dissolution de potasse.

Manière de séparer l'oxide niccolique des alcalis. — On sépare l'oxide niccolique des alcalis fixes par le même procédé qui sert à l'isoler de la magnésie, c'est-à-dire qu'au moyen du sulfhydrate ammonique, employé avec les précautions convenables, on le précipite à l'état de sulfure de nickel.

XIX. CADMIUM.

Détermination du cadmium et de l'oxide cadmique. — Le carbonate potassique est le meilleur réactif pour précipiter l'oxide cadmique de ses dissolutions. On obtient, par son moyen, un précipité blanc, qu'on fait rougir, après l'avoir séché. Pendant la calcination, il se dégage de l'acide carbonique et de l'eau, et l'oxide reste sous la forme d'une poudre brune. Comme cet oxide est réduit par le charbon, et qu'ensuite il se volatilise avec beaucoup de facilité, il faut nettoyer autant que possible le

filtre de celui qui peut y adhérer, et le brûler ensuite à part, afin de le réduire en cendre. Le carbonate ammoniacal ne précipite pas aussi complètement l'oxide cadmique, que le fait le carbonate potassique.

Maniere de séparer l'oxide cadmique des oxides du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, des terres et de alcalis. — Pour séparer l'oxide cadmique des oxides dont il a été question jusqu'à présent, il suffit d'acidifier la dissolution en y ajoutant un acide, par exemple, de l'acide hydrochlorique, de l'étendre ensuite d'une grande quantité d'eau, et de faire passer lentement un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur étendue, jusqu'à ce que celle-ci en soit saturée d'une manière complète, et qu'elle en exhale encore fortement l'odeur; après quoi on arrête le courant gazeux. Il se précipite ainsi du sulfure de cadmium, qui est insoluble dans une dissolution acide étendue, tandis que les oxides du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse ne sont point précipités par le gaz sulfide hydrique des dissolutions acides, même lorsque celles-ci sont étendues. Veut-on, par ce procédé, séparer l'un de l'autre l'oxide zincique et l'oxide cadmique, il faut ajouter à la dissolution plus d'acide qu'il n'est nécessaire d'en mettre lorsqu'on se propose d'isoler ce dernier des oxides du nickel, du cobalt, du fer et du manganèse. Le gaz sulfide hydrique ne produit non plus aucun changement dans les dissolutions des terres et des alcalis, de sorte qu'il fournit un excellent moyen pour séparer aisément l'oxide cadmique de ces substances.

Le sulfure de cadmium qui s'est produit varie, quant à la couleur, suivant que la dissolution de laquelle il a été précipité par le gaz sulfide hydrique, était plus ou moins étendue; il est tantôt orangé et tantôt jaune. On peut le réunir sur un filtre pesé, et le laver avec de l'eau pure. Ensuite, on le fait sécher avec ménagement, à une cha-

leur extrêmement douce, jusqu'à ce qu'après plusieurs pesées successives on s'aperçoive qu'il ne diminue plus de poids. D'après son poids, on calcule ensuite la quantité de l'oxide cadmique ou du cadmium, suivant que la substance dont on a fait l'analyse contenait l'un ou l'autre. Cependant, pour opérer de cette manière, il faut être bien persuadé qu'il ne s'est point précipité de soufre excédant, avec le sulfure de cadmium, parce que, si ce phénomène avait lieu, le poids du sulfure se trouverait plus ou moins augmenté. Du soufre peut se trouver mêlé avec le sulfure de cadmium lorsqu'après la précipitation par le gaz sulfide hydrique, la dissolution reste fort long-temps en contact avec l'air atmosphérique; en pareil cas, le sulfide hydrique dissous dans l'eau dépose du soufre. Mais le même effet a lieu encore lorsque la liqueur acide de laquelle on doit précipiter le sulfure de cadmium, contient de l'oxide ferrique; ce dernier est réduit par le gaz sulfide hydrique à l'état d'oxide ferreux, qui reste dissous, et du soufre, mis à nu, se précipite avec le sulfure de cadmium. Il est donc toujours plus prudent de dissoudre le sulfure de cadmium qui s'est précipité, et de verser ensuite du carbonate potassique dans la dissolution, pour en précipiter de l'oxide cadmique. On retire de l'entonnoir le filtre encore humide, avec le sulfure, on le met dans un verre, on verse dessus de l'acide hydrochlorique concentré, et on laisse le tout digérer, à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus sentir la moindre odeur de gaz sulfide hydrique; alors on filtre la liqueur, et on précipite l'oxide cadmique.

Une fois qu'on a dégagé ainsi l'oxide cadmique des autres substances, on sépare celles-ci de la liqueur qui a été débarrassée du sulfure par la filtration; mais auparavant il faut chauffer cette liqueur d'une manière très-modérée, et jusqu'à ce qu'elle n'ait plus l'odeur du gaz sulfide hydrique. S'il existait de l'oxide ferrique, celui-ci,

comme je l'ai déjà dit, a été converti en oxide ferreux; c'est pourquoi il faut, par l'acide nitrique ou par le chlore gazeux, le faire repasser à l'état d'oxide ferrique.

On peut aussi, par le sulfhydrate ammonique, précipiter complétement l'oxide cadmique de la dissolution neutre ou ammoniacale; mais alors il est nécessaire de traiter le précipité qui s'est formé par l'acide hydrochlorique, et de précipiter ensuite l'oxide cadmique de la dissolution, à l'aide du carbonate potassique.

XX. PLOMB.

Détermination du plomb et de l'oxide plombique. — L'oxalate ammonique est le meilleur réactif pour précipiter l'oxide plombique de ses dissolutions. Il faut alors, comme pour la précipitation de la chaux, que la dissolution soit ou neutre ou faiblement ammoniacale. Après avoir lavé et séché l'oxalate plombique, on le fait rougir dans un petit creuset de platine taré et non couvert : il se convertit par là en oxide plombique, dont on détermine le poids, qui sert à calculer la quantité du plomb, lorsque celui-ci existait à l'état métallique dans la combinaison. Si, comme on a coutume de le faire pour d'autres précipités, on brûlait le filtre sur lequel a été réuni l'oxalate plombique, le charbon du papier pourrait réduire un peu d'oxide plombique. C'est pourquoi il faut détacher, autant que possible, l'oxide plombique du filtre, et brûler celui-ci à part, pour le réduire en cendre ; avant de peser, on ajoute cette cendre au précipité calciné. Le mieux est de brûler le filtre dans le creuset de platine, avant d'y faire rougir l'oxide. Il faut observer aussi la même précaution lorsqu'on a d'autres précipités de plomb, le sulfate plombique excepté, à calciner : l'opération doit toujours être faite, quand la chose est praticable, dans

de petits creusets en porcelaine très-minces, sur la lampe à esprit de vin à double courant d'air.

On peut aussi précipiter l'oxide plombique par le moyen du carbonate ammoniacal; mais alors il est nécessaire de chauffer la liqueur. Si le carbonate ammoniacal qu'on emploie contient beaucoup de bicarbonate, il est bon d'ajouter un peu d'ammoniaque pure, parce que, sans cette précaution, l'oxide plombique ne se précipiterait pas complétement, et qu'il en resterait dans la dissolution des traces, qui cependant seraient extrêmement faibles. Le carbonate plombique obtenu de cette manière est rougi dans un creuset de porcelaine, comme l'oxalate plombique, ce qui lui enlève son acide carbonique et le convertit en oxide plombique, dont on détermine le poids.

Veut-on déterminer l'oxide plombique comme sulfate, il est nécessaire, après avoir ajouté de l'acide sulfurique à la dissolution, de l'évaporer jusqu'à siccité, et de chauffer le résidu dans un creuset de platine jusqu'à ce que l'acide sulfurique excédant soit dissipé. On pèse ensuite le sulfate plombique. Il faut éviter l'accès de l'air pendant la calcination, surtout lorsqu'elle dure long-temps, parce que, sans cette précaution, une très-petite quantité de sulfate plombique pourrait se volatiser. La calcination peut avoir lieu dans un creuset de platine.

Détermination des suroxides de plomb. — Les suroxides de plomb peuvent être convertis en oxide plombique par la calcination. S'ils se trouvent contenus dans des substances qu'on ne doive pas calciner, on peut les convertir en chlorure plombique, en faisant chauffer pendant long-temps ces dernières avec de l'acide hydrochlorique; il se dégage alors du chlore gazeux. Le chlorure plombique peut être ensuite dissous à l'aide d'une grande quantité d'eau, quand les circonstances permettent de recourir à ce moyen pour séparer le plomb d'autres substances.

Manière de séparer l'oxide plombique de l'oxide cad-

mique. — La meilleure manière de séparer les oxides plombique et cadmique l'un de l'autre, consiste à verser de l'acide sulfurique dans la dissolution de ces deux oxides, à évaporer ensuite la liqueur jusqu'à siccité, et à chauffer le résidu avec ménagement jusqu'à ce que l'acide sulfurique qu'on a mis en excès soit dissipé. La masse sèche est alors traitée par de l'eau, qui dissout le sulfate cadmique, tandis que le sulfate plombique reste. On lave ce dernier avec très-peu d'eau, parce qu'il n'est pas absolument insoluble, puis on le fait sécher et rougir; avant de le calciner, on brûle le filtre sur le couvercle du creuset de platine. Du carbonate potassique, versé dans la dissolution du sulfate cadmique, en précipite de l'oxide cadmique.

Cette méthode ne peut pas donner un résultat d'une exactitude bien rigoureuse, parce que le sulfate plombique n'est point absolument insoluble dans l'eau; cependant on n'en connaît pas d'autre jusqu'à présent.

Manière de séparer l'oxide plombique des oxides du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, des terres et des alcalis. — Comme l'oxide plombique est précipité par un courant de gaz sulfide hydrique d'une dissolution étendue et rendue acide, cette méthode est la meilleure de celles auxquelles on peut avoir recours pour le séparer des substances dont il a été question jusqu'à présent, puisque ces dernières, à l'exception de l'oxide cadmique, ne sont point précipitées de leurs dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique. Ce qui convient le mieux, en pareil cas, si la dissolution des oxides est neutre, c'est de l'acidifier par le moyen de l'acide nitrique, et non en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, parce que ce dernier pourrait produire un précipité dans des dissolutions plombiques qui ne seraient pas très-étendues d'eau. On étend d'eau la dissolution rendue acide, et on la fait traverser lentement par un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle en soit parfai-

tement saturée. Dans les premiers momens, lorsqu'il ne passe encore que quelques bulles peu nombreuses de gaz à travers la liqueur, le précipité qui se forme paraît souvent d'un rouge brun ; mais il devient complétement noir dès que le gaz sulfide hydrique arrive en plus grande quantité. Ce cas a lieu surtout quand la liqueur contient de l'acide hydrochlorique, ou quand on précipite une dissolution de chlorure plombique par le gaz sulfide hydrique. On pourrait recueillir sur un filtre pesé le sulfure de plomb qui s'est précipité, le laver avec de l'eau pure, et ensuite le faire sécher soigneusement à une très-douce chaleur, jusqu'à ce qu'après plusieurs pesées successives on s'aperçût qu'il ne diminue plus de poids ; alors, d'après son poids, on calculerait la quantité de l'oxide plombique. Cependant, lorsqu'il s'est précipité du soufre en même temps que le sulfure de plomb, ce qui arrive toujours par exemple quand la dissolution contient aussi de l'oxide ferrique, il est bon de convertir en sulfate plombique le sulfure de plomb que l'on a obtenu. Pour y parvenir, on sèche assez bien le précipité, et on le met dans un verre ou dans une grande capsule de platine, avec le filtre, qui doit être aussi petit que possible ; puis on verse dessus, peu à peu et avec beaucoup de circonspection, de l'acide nitrique concentré et fumant, qu'on doit ajouter en très-petites quantités à la fois, afin d'éviter une action trop violente, qui pourrait donner lieu à une projection de la masse. Il faut avoir soin aussi de couvrir le verre ou la capsule avec une plaque de verre. De cette manière, le sulfure de plomb se convertit complètement en sulfate plombique. Lorsqu'on n'emploie pas de l'acide nitrique fumant, il se sépare du soufre, qu'on a de la peine à oxider complétement, même par une digestion prolongée. Après que l'acide nitrique a épuisé son action sur le sulfure de plomb, on chauffe modérément le sulfate plombique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides,

puis on le fait rougir, ce qui détruit la matière organique provenant du filtre, laquelle brûle ensuite à l'air sans réduire de sulfate plombique. Après la calcination, on pèse ce dernier.

Le sulfure de plomb peut aussi être traité par de l'acide hydrochlorique concentré, qui donne lieu à un dégagement de gaz sulfide hydrique. On ajoute ensuite de l'acide nitrique, et on évapore le tout jusqu'à siccité; le filtre s'oxide complètement de cette manière. On met alors la masse sèche dans un creuset de porcelaine, on verse dessus de l'acide sulfurique avec ménagement, et on chauffe jusqu'à ce que l'acide sulfurique qu'on a pu mettre en excès soit dissipé; puis on pèse le sulfate plombique qui s'est produit. Il n'est point à conseiller de déterminer comme tel le chlorure plombique qu'on obtient du sulfure de plomb.

Quant à la liqueur séparée du sulfure de plomb par la filtration, on commence par la faire chauffer jusqu'à ce que l'odeur du gaz sulfide hydrique ait disparu, et l'on en sépare ensuite les autres substances. Si de l'oxide ferrique se trouvait primitivement mêlé avec l'oxide plombique, le gaz sulfide hydrique l'a converti en oxide ferreux : c'est pourquoi il faut traiter la liqueur par l'acide nitrique ou par le chlore gazeux. Cette méthode de séparer l'oxide plombique, par le gaz sulfide hydrique, d'oxides qui ne sont pas précipités par ce dernier de leurs dissolutions acides, mérite la préférence sur toutes les autres auxquelles on pourrait avoir recours, par exemple, sur celle de précipiter l'oxide plombique par l'acide sulfurique lorsque l'autre base qui se trouve combinée avec lui forme avec l'acide sulfurique un sel soluble.

On peut, au moyen du sulfhydrate ammonique, précipiter complètement l'oxide plombique, à l'état de sulfure de plomb, de dissolutions neutres ou ammoniacales;

mais, quand on a choisi cette méthode, il faut ensuite convertir le sulfure en sulfate plombique.

XXI. BISMUTH.

Détermination du bismuth et de l'oxide bismuthique. — Le meilleur réactif pour précipiter l'oxide bismuthique de sa dissolution, est le carbonate ammoniacal, qui, mis en excès dans la liqueur, précipite complètement l'oxide bismuthique. Peu importe alors que la dissolution qui contient le bismuth soit claire, étendue, acide, ou qu'elle soit devenue laiteuse par de l'eau dont on l'a étendue. Dans les premiers momens, le carbonate ammoniacal dissout une très-grande quantité d'oxide bismuthique; mais, après que le tout est resté en repos pendant quelques heures, dans un endroit chaud, l'oxide bismuthique s'est séparé en totalité, et la liqueur filtrée n'en tient plus en dissolution que des traces impondérables. Le précipité se laisse très-bien laver. Quand il est sec, on le fait rougir dans un creuset de porcelaine, ce qui lui enlève sa couleur blanche et le rend jaune : lorsque la chaleur de la lampe à l'esprit-de-vin n'est pas trop forte, il n'entre point en fusion. On nettoie autant que possible le filtre du précipité qui y adhère, et on le brûle à part, pour le réduire en cendre.

Le carbonate potassique précipite l'oxide bismuthique aussi complètement que le carbonate ammoniacal. Cependant le précipité contient toujours des traces de potasse, avec quelque soin qu'on l'ait lavé. Mais le carbonate sodique ne précipite pas l'oxide bismuthique aussi complètement que le carbonate ammoniacal et le carbonate potassique.

Lorsqu'on a de l'oxide bismuthique à précipiter quantitativement par le carbonate ammoniacal, il est absolument nécessaire que la dissolution soit tout-à-fait exempte

d'acide hydrochlorique. Si elle ne l'est pas, l'oxide bismuthique se précipite bien d'une manière complète, mais le précipité contient alors du chlorure bismuthique, dont on ne peut obtenir la décomposition complète par aucun excès quelconque du réactif, lors même qu'on s'est servi de carbonate potassique. Quand on fait rougir ce précipité, après l'avoir séché, du chlorure bismuthique se sublime, et il reste de l'oxide bismuthique qui, cependant, retient encore du chlorure bismuthique. C'est pourquoi, lorsqu'il s'agit d'analyses quantitatives, on ne doit dissoudre l'oxide bismuthique que dans de l'acide nitrique et non dans de l'eau régale. Si l'on veut déterminer quantitativement l'oxide bismuthique, quand la dissolution contient de l'acide hydrochlorique, il faut le précipiter à l'état de sulfure de bismuth. Il suffit pour cela d'ajouter à la dissolution du sulfhydrate ammonique et un peu d'ammoniaque; il se précipite du sulfure de bismuth, qu'on lave bien, qu'on retire encore humide de l'entonnoir, avec le filtre, et sur lequel on verse de l'acide nitrique. Le sulfure de bismuth est attaqué, même à froid, par cet acide. Cependant on fait digérer le tout à une chaleur modérée jusqu'à ce que le soufre mis à nu ait pris une couleur bien jaune; mais on ne prolonge pas trop la digestion. Ensuite on filtre la dissolution, on lave le soufre avec de l'eau qu'on a rendue acide en y ajoutant de l'acide nitrique, et on précipite l'oxide bismuthique par le carbonate ammoniacal.

Manière de séparer l'oxide bismuthique de l'oxide plombique. — Pour séparer l'oxide bismuthique de l'oxide plombique, on ajoute à la dissolution des deux oxides de l'acide sulfurique en excès, et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce que l'excès de ce dernier commence à se volatiliser. Ensuite on ajoute de l'eau, qui dissout le sulfate bismuthique, et produit une liqueur parfaitement claire, si l'acide sulfurique prédomine encore en quantité suffi-

sante. Le sulfate plombique reste sans se dissoudre. On le réunit sur un filtre, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide sulfurique; puis on le fait sécher et on le calcine. Quant à la liqueur filtrée, on en précipite l'oxide bismuthique par le moyen du carbonate ammoniacal.

Cette méthode ne donne point un résultat fort exact, parce que le sulfate plombique n'est pas absolument insoluble dans l'eau et dans les dissolutions acides : cependant l'acide sulfurique en dissout beaucoup moins que ne font d'autres acides.

Comme l'oxide bismuthique est précipité complètement par le carbonate ammoniacal, lorsqu'on met un excès de ce réactif dans sa dissolution et qu'on laisse les deux corps en contact l'un avec l'autre pendant quelque temps, on ne peut point espérer de résultats exacts d'une méthode qui a été proposée pour séparer l'oxide bismuthique de l'oxide plombique, et qui consiste à dissoudre le premier de ces oxides dans un excès de carbonate ammoniacal, pour en séparer, par la filtration, le carbonate plombique, qui reste sans se dissoudre.

Manière de séparer l'oxide bismuthique de l'oxide cadmique. — On ne connaît point encore de méthode pour séparer l'oxide cadmique de l'oxide bismuthique.

Manière de séparer l'oxide bismuthique des oxides du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, des terres et des alcalis. — L'oxide bismuthique est séparé par le gaz sulfide hydrique de tous les oxides que ce réactif ne précipite point d'une dissolution acide. Cependant il faut avoir soin d'étendre avec de l'eau la dissolution de l'oxide bismuthique, quand on se propose d'en précipiter du sulfure de bismuth à l'aide du gaz sulfide hydrique. Mais comme la dilution avec de l'eau rend les dissolutions bismuthiques laiteuses, on doit commencer par ajouter de l'acide acétique à la liqueur, ce qui

l'empêche de se troubler ensuite quand on y verse de l'eau. Cette addition faite, on dirige un courant de gaz sulfide hydrique à travers le liquide. Quant au sulfure de bismuth qui se précipite, on le décompose par les moyens qui ont été indiqués précédemment, après quoi on précipite l'oxide de la dissolution nitrique par le moyen du carbonate ammoniacal.

C'est par cette méthode qu'on sépare l'oxide bismuthique des oxides de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, ainsi que des terres et des alcalis. Les substances qui se trouvent combinées avec lui sont ensuite dégagées de la liqueur qu'on a séparée du sulfure de bismuth par la filtration. Cependant lorsque ces substances ne sont pas précipitables par le carbonate ammoniacal, comme il arrive aux alcalis fixes, on n'a pas besoin d'employer le gaz sulfide hydrique afin d'opérer la séparation, et il suffit de recourir à une dissolution de carbonate ammoniacal, pour les dégager de l'oxide bismuthique.

XXII. URANE.

Détermination de l'oxide uranique. — L'oxide uranique est totalement précipité de ses dissolutions par l'ammoniaque. Le précipité est jaune; indépendamment de l'oxide uranique, il contient encore de l'ammoniaque et de l'eau. Il ne faut pas le laver avec de l'eau pure, parce qu'il passe peu à peu avec elle à travers le filtre, et forme ainsi un lait jaunâtre. Cet inconvénient ne peut être évité qu'en se servant, pour exécuter le lavage, d'une dissolution étendue de chlorure ammonique : cependant on ne parvient même pas par là à le prévenir entièrement. Après le lavage, on fait sécher le précipité, et on le calcine. La calcination le convertit en oxide uraneux, tandis qu'il perd de l'eau, de l'ammoniaque et de l'oxigène.

D'après le poids de l'oxide uraneux, on calcule la quantité de l'oxide uranique.

Lorsqu'une dissolution de laquelle on doit précipiter de l'oxide uranique, contient encore beaucoup d'une terre quelconque, l'ammoniaque, d'après les expériences d'Arfvedson, précipite, en même temps que l'oxide uranique, une grande quantité de cette terre, même quand celle-ci, comme la baryte ou la chaux, n'est point précipitée d'autres dissolutions par l'ammoniaque. Ainsi combiné avec une terre, l'oxide uranique ne se convertit point en oxide uraneux par la calcination. Il faut alors, avant de soumettre le précipité à l'action du feu, le dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, précipiter la dissolution par l'ammoniaque, laver le précipité avec une dissolution de chlorure ammonique, le faire sécher, puis le calciner, ce qui le convertit en oxide uraneux, que l'on pèse.

Détermination de l'oxide uraneux. — Lorsqu'une dissolution contient de l'oxide uraneux, l'ammoniaque y fait également naître un précipité en flocons bruns, légèrement pourprés, qui sont de l'hydrate uraneux. En séchant ce précipité, il arrive ordinairement, d'après Arfvedson, qu'une partie de l'hydrate s'oxide et devient jaune. Si on l'a précipité avec un grand excès d'ammoniaque, ou si on le lave avec de l'eau chaude, il se convertit tout entier, pendant la dessiccation, en oxide uranique contenant de l'ammoniaque, mais que la calcination réduit à l'état d'oxide uraneux. Cependant, il vaut mieux verser de l'acide nitrique dans une dissolution qui contient de l'oxide uraneux, afin de convertir ce dernier en oxide uranique, que l'on précipite ensuite par l'ammoniaque.

Manière de séparer les oxides d'urane des oxides de bismuth, de plomb et de cadmium. — On sépare les oxides d'urane des oxides de bismuth, de plomb et de cadmium en faisant passer, à travers la dissolution saturée, un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite les

derniers oxides à l'état de sulfures métalliques : les oxides d'urane, au contraire, restent dissous; après avoir filtré la liqueur, que l'on a préalablement débarrassée du gaz sulfide hydrique qu'elle tenait en dissolution, en la chauffant pendant long-temps, on les précipite par l'ammoniaque.

Manière de séparer les oxides d'urane des oxides de nickel, de cobalt et de zinc. — On éprouve les plus grandes difficultés à séparer les oxides d'urane de ceux des autres métaux dont il a été question jusqu'ici. Pour les dégager des oxides de nickel, de cobalt et de zinc, on procède de la manière suivante : Si la combinaison contient de l'oxide uraneux, on convertit celui-ci en oxide uranique, par le moyen de l'acide nitrique : puis on ajoute à la dissolution étendue du carbonate ammoniacal en excès, qui précipite l'oxide uranique. La dissolution doit être étendue, sans quoi il se précipite un sel double cristallisé, qui est du carbonate ammonico-uranique, et lorsqu'une fois ces cristaux se sont formés, il faut un grand excès de dissolution de carbonate ammoniacal pour les dissoudre. Il importe aussi que la liqueur ne contienne pas beaucoup de chlorure ammonique, sans quoi tout l'oxide cobaltique se dissout avec l'oxide uranique et les autres oxides. On fait bouillir la liqueur, et on prolonge l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de carbonate ammoniacal; de cette manière l'oxide uranique se précipite complètement. Les oxides cobaltique et niccolique restent dissous pour la plus grande partie; cependant il y en a une portion qui se précipite avec l'oxide uranique et avec l'oxide zincique. On réunit le précipité sur un filtre, et on le lave avec une dissolution de chlorure ammonique, puis on le sèche et on le fait rougir. La calcination convertit l'oxide uranique en oxide uraneux, que l'on met digérer avec de l'acide hydrochlorique étendu, dans lequel il ne se dissout point après avoir été rougi. Après la

digestion, il reste de l'oxide uraneux pur : les oxides cobaltique, zincique et niccolique se sont dissous dans l'acide hydrochlorique, avec une petite quantité d'oxide uranique qui, étant combiné avec ces bases, n'a pu se convertir en oxide uraneux par la calcination. On emploie l'ammoniaque pour précipiter de cette dissolution la faible quantité d'oxide uranique, avec les autres oxides métalliques; on redissout le précipité dans de l'acide hydrochlorique, et on précipite encore une fois avec de l'ammoniaque le précipité est lavé avec une dissolution de chlorure ammonique, séché ensuite et pesé. Quant aux autres oxides, on les détermine ainsi qu'il a été dit précédemment.

Manière de séparer les oxides d'urane de ceux du fer. — On sépare les oxides d'urane de ceux du fer par la méthode suivante : Si les oxides des deux métaux sont contenus dans une dissolution, on ajoute à celle-ci du carbonate ammoniacal en excès, qui dissout de l'oxide uranique, tandis que de l'oxide ferrique se précipite. Si l'urane et le fer existent à l'état d'oxides uraneux et ferreux, dans une dissolution, on les convertit en oxides uranique et ferrique, en faisant chauffer la liqueur avec de l'acide nitrique.

Manière de séparer les oxides d'urane de l'oxide manganeux et de la magnésie. — Pour séparer les oxides d'urane de l'oxide manganeux et de la magnésie, on suit le même procédé que pour les séparer de l'oxide cobaltique. Le sulfhydrate ammonique ne convient pas pour dégager l'oxide uranique de la magnésie, parce que le sulfure d'urane n'est point absolument insoluble dans un excès de sulfhydrate ammonique.

Manière de séparer les oxides d'urane de l'alumine. L'alumine peut être séparée de l'oxide uranique par le même procédé que l'oxide ferrique.

Manière de séparer les oxides d'urane de la chaux et de la strontiane. — On sépare la chaux et la strontiane

de l'oxide uranique par la méthode suivante : On verse de l'acide sulfurique dans la dissolution, et l'on y ajoute ensuite de l'alcool : il se précipite ainsi du sulfate calcique et du sulfate strontianique, qu'on lave avec de l'alcool. Le sulfate uranique reste dissous dans l'alcool, quand on a mis une suffisante quantité de ce dernier ; après l'évaporation de l'alcool, on précipite l'oxide uranique par l'ammoniaque.

Manière de séparer les oxides d'urane de la baryte. — On sépare l'oxide uranique de la baryte par le moyen de l'acide sulfurique, qui précipite la terre.

Manière de séparer les oxides d'urane des alcalis. — Pour séparer l'oxide uranique des alcalis fixes, on emploie l'ammoniaque, que l'on verse en excès dans la dissolution ; le précipité qui résulte de là est lavé avec une dissolution de chlorure ammonique. Ensuite on sépare l'alcali fixe de la liqueur filtrée.

XXIII. CUIVRE.

Détermination du cuivre et de l'oxide cuivrique. — Le meilleur réactif pour précipiter l'oxide cuivrique de ses dissolutions, est la dissolution de potasse pure. La liqueur qui contient l'oxide cuivrique est mise dans une capsule en porcelaine, ou mieux en platine ; on la fait bouillir avec ménagement, et l'on y verse ensuite une dissolution de potasse : l'oxide cuivrique se sépare par là, sous la forme d'un précipité brun-noir et pesant. Si la précipitation de l'oxide cuivrique s'exécute à froid, on obtient de l'hydrate cuivrique, sous la forme d'un volumineux précipité blanc, qui, par l'ébullition, devient pesant et brun-noir, et se convertit en oxide cuivrique. Il est toujours nécessaire de convertir l'hydrate cuivrique en oxide cuivrique par l'action de la chaleur, parce qu'il ne peut point être lavé aussi complètement que ce dernier. L'oxide cui-

vrique se lave difficilement, mais d'une manière complète : le mieux est d'employer pour cela de l'eau chaude, parce qu'avec son secours on parvient à enlever jusqu'aux dernières traces de potasse. Après la dessiccation, on fait rougir le précipité, ce qui s'exécute très-bien dans un creuset en platine, où l'on peut brûler aussi le filtre. Si par là un peu d'oxide cuivrique se convertit en oxide cuivreux, celui-ci ne tarde pas à absorber de l'oxigène par l'effet du courant d'air qu'on excite dans le creuset pendant la calcination. On doit avoir soin de peser l'oxide cuivrique aussitôt après son refroidissement dans le creuset de platine bien couvert, parce que, sans cette précaution, il attire de l'humidité.

Plus la dissolution de l'oxide cuivrique est étendue, et plus aussi ce dernier est précipité complètement par la potasse. Si la dissolution est fort concentrée, après la précipitation au moyen de la potasse, il reste des traces d'oxide cuivrique dans la liqueur, et celle-ci brunit beaucoup par le sulfhydrate ammonique, ce qui n'arrive pas lorsqu'avant d'y ajouter l'alcali on a eu soin de l'étendre d'une grande quantité d'eau.

Quand l'oxide cuivrique est tenu en dissolution dans une liqueur par un excès d'ammoniaque, on le précipite complètement en faisant bouillir cette dernière avec de la potasse.

On ne doit pas se servir du carbonate potassique pour précipiter l'oxide cuivrique, car alors il en reste dans la dissolution une petite quantité qu'on ne peut obtenir qu'en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, et faisant rougir légèrement le sel. La méthode qui consiste à précipiter le cuivre à l'état métallique d'une dissolution contenant de l'oxide cuivrique, en plongeant dans celle-ci une lame de fer poli, ne donne pas non plus un résultat exact, parce que le cuivre se convertit en oxide cuivreux pendant ladessiccation, et qu'ordinairement aussi il est mêlé avec

du charbon qui se trouve mis à nu pendant que le fer se dissout.

Si le cuivre est contenu à l'état métallique dans des combinaisons, on le dissout dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale. La dissolution contient toujours de l'oxide cuivrique, que l'on précipite, et d'après le poids duquel on calcule la quantité du cuivre métallique.

Détermination de l'oxide cuivreux. — Si une substance contient de l'oxide cuivreux, on la dissout dans de l'acide nitrique, qui convertit celui-ci en oxide cuivrique, qu'on précipite ensuite par la dissolution de potasse, et d'après le poids duquel on calcule la quantité d'oxide cuivreux contenu dans la substance. Lorsqu'une dissolution contient du chlorure cuivreux, ce dernier, au contact de l'air et par l'action d'un excès d'acide hydrochlorique, se convertit au bout de quelque temps en chlorure cuivrique, de la dissolution duquel on peut ensuite précipiter de l'oxide cuivrique par le moyen de la solution de potasse.

Manière de séparer l'oxide cuivrique de l'oxide bismuthique. — Le meilleur réactif pour séparer l'oxide cuivrique de l'oxide bismuthique, est le carbonate ammoniacal, qui, ajouté en excès, dissout l'oxide cuivrique et précipite l'oxide bismuthique. On ne filtre pas immédiatement après l'addition du carbonate ammoniacal, mais on laisse le tout en repos pendant quelque temps, dans un endroit chaud, afin que l'oxide bismuthique puisse se déposer complètement de la liqueur. Il est bon, tandis que cet oxide est encore humide sur le filtre, de verser dessus une dissolution de carbonate ammoniacal, pour enlever les dernières traces d'oxide cuivrique, ce à quoi on ne parvient cependant pas aisément. Ensuite on le fait rougir et on le pèse. On précipite l'oxide cuivrique de la liqueur filtrée, par la dissolution de potasse, après avoir volatilisé l'excès de carbonate ammoniacal, en l'évaporant doucement, et y avoir ajouté une petite quantité d'ammoniaque pure.

Manière de séparer l'oxide cuivrique de l'oxide plombique. — La meilleure méthode pour séparer l'oxide cuivrique de l'oxide plombique est la suivante : On dissout les deux oxides dans de l'acide nitrique, on verse de l'acide sulfurique dans la dissolution, on évapore jusqu'à siccité, et sur la fin on chauffe la masse de manière à volatiliser l'excès qu'on a mis d'acide sulfurique. On verse ensuite sur la masse sèche de l'eau, qui laisse le sulfate plombique sans le dissoudre; on réunit ce sel sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le fait rougir faiblement, et l'on en détermine la quantité. Prenant alors la liqueur qui en a été séparée par la filtration, on y verse de la dissolution de potasse pure, qui précipite l'oxide cuivrique. La liqueur séparée de celui-ci par la filtration contient encore une très-petite quantité de sulfate plombique, qui a été d'abord dissous par l'eau, puis maintenu en dissolution par l'excès de potasse. On ajoute à cette dissolution assez d'un acide pour que la liqueur ne soit plus que faiblement alcaline. Puis on y verse une petite quantité d'oxalate ammonique, qui précipite le peu d'oxide plombique, à l'état d'oxalate plombique. On fait rougir ce dernier, et de cette manière on le convertit en oxide plombique. On traite de même toute liqueur quelconque qui tient les deux oxides en dissolution. Cependant il est bon qu'il ne s'y trouve pas de sels ammoniques, parce que la volatilisation du sulfate ammonique est assez difficile à obtenir.

Cette méthode procure un résultat plus exact que quand on sépare les oxides plombique et cuivrique l'un de l'autre par le carbonate ammoniacal. Le carbonate plombique qui résulte de là contient toujours, même lorsqu'on a employé un grand excès de carbonate ammoniacal, un peu d'oxide cuivrique, qui lui donne une teinte verdâtre. En versant une dissolution de carbonate ammoniacal sur le carbonate plombique, sans le retirer du filtre, on parvient bien à dissoudre un peu d'oxide cuivri-

que, mais il est très-difficile d'en débarrasser complètement le sel plombique.

Manière de séparer l'oxide cuivrique de l'oxide cadmique. — D'après Stromeyer, on sépare l'oxide cuivrique de l'oxide cadmique par le moyen du carbonate ammoniacal, qu'il faut avoir soin de mettre en excès. Par là il se précipite du carbonate cadmique; l'oxide cuivrique reste dissous, avec un peu d'oxide cadmique. Si l'on expose cette dissolution à l'air, l'oxide cadmique se dépose d'abord complètement, tandis que du carbonate ammoniacal se volatilise et que l'oxide cuivrique reste dissous.

Manière de séparer l'oxide cuivrique des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — L'oxide cuivrique peut très-aisément être séparé de tous les oxides que le gaz sulfide hydrique ne précipite point d'une dissolution acide. On acidifie la dissolution des oxides, en y ajoutant préférablement à tout autre de l'acide hydrochlorique; puis on y fait passer avec beaucoup de lenteur un courant de gaz sulfide hydrique. On continue à entretenir ce courant jusqu'à ce que la liqueur soit complètement saturée de sulfide hydrique, et qu'elle en exhale fortement l'odeur, lors même qu'on cesse d'y en faire passer. Le sulfure de cuivre qui s'est précipité est réuni rapidement sur un filtre et lavé avec de l'eau. Le lavage doit avoir lieu d'une manière prompte, et à plusieurs reprises, sans laisser d'intervalle entre elles. Le mieux est de l'exécuter avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de dissolution de sulfide hydrique. Lorsqu'on lave trop long-temps le sulfure de cuivre avec de l'eau pure, cette dernière, quoiqu'elle passe claire à travers le filtre, devient souvent d'un brun très-foncé quand on la réunit à celle qui a été séparée du précipité par la filtration. Ce phénomène tient à ce que le sulfure de cuivre récemment précipité absorbe un peu d'oxigène au contact de l'air, et

que la portion oxidée est dissoute par l'eau. Quand ensuite on mêle la dissolution avec la liqueur qui a été séparée du sulfure de cuivre par la filtration, comme celle-ci tient encore du sulfide hydrique libre en dissolution, il se précipite de nouveau une petite quantité de sulfure de cuivre, qui la brunit. On n'a rien de semblable à craindre lorsque l'eau du lavage contient un peu de sulfide hydrique, ou quand on exécute le lavage avec beaucoup de rapidité et sans interruption.

Toutes les fois que de l'oxide cuivrique contenu dans une liqueur acide en a été précipité par le gaz sulfide hydrique, à l'état de sulfure de cuivre, la précipitation est achevée lorsque, après qu'il n'afflue plus de gaz dans la liqueur, et qu'on a éloigné l'appareil de dégagement, le sulfure de cuivre exhale fortement l'odeur du sulfide hydrique. Dès que la précipitation est complète, il faut filtrer sans beaucoup attendre, parce que s'il y a de l'acide nitrique ou de l'eau régale dans la dissolution, et que celle-ci ne soit pas très-étendue, l'acide, même à froid, exerce aisément une action oxidante sur le sulfure de cuivre, dont une plus ou moins grande quantité se dissout au bout de quelque temps. Cependant, aussi long-temps que la liqueur répand l'odeur du sulfide hydrique, cet effet n'a point encore eu lieu; aussi est-il absolument nécessaire qu'elle la conserve pendant tout le temps que dure la filtration.

On ne peut pas calculer d'après le sulfure de cuivre la quantité d'oxide cuivrique qui était contenue dans la dissolution, parce qu'il s'oxide un peu pendant qu'on le fait sécher à l'air. Il est donc nécessaire de le convertir en oxide cuivrique, et de déterminer ce dernier. Après avoir lavé le sulfure de cuivre, on l'enlève encore humide de l'entonnoir, avec le filtre, et on le met dans un verre à patte ; on verse dessus de l'acide nitrique ou de l'eau régale, et on laisse le mélange digérer jusqu'à ce que tout le cuivre soit dissous, et que le soufre mis à nu ait acquis une couleur jaune. Cet effet a lieu bien plus

aisément par l'eau régale que par l'acide nitrique. On filtre la dissolution, pour la séparer du soufre qui a été mis en liberté; on lave ce dernier, et l'on précipite l'oxide cuivrique de la liqueur chaude par le moyen d'une dissolution de potasse. Il est absolument nécessaire ici que le filtre contenant le sulfure de cuivre ne reste pas en digestion pendant trop long-temps, et à une trop forte chaleur, avec l'acide nitrique ou l'eau régale, parce que autrement l'action de l'acide sur le papier donnerait naissance à une substance organique, dont la présence s'opposerait à ce que l'oxide cuivrique fût précipité en totalité par la dissolution de potasse. Lorsque la digestion du sulfure de cuivre ne s'exécute qu'à une douce chaleur, et qu'elle ne dure que le temps nécessaire pour permettre au soufre de prendre une teinte jaune, on parvient à précipiter complètement l'oxide cuivrique par la potasse. Mais si, par inadvertance, on a laissé le filtre et le sulfure de cuivre trop long-temps en digestion avec l'acide, et qu'on craigne que la potasse ne puisse plus précipiter de la dissolution la totalité de l'oxide cuivrique qu'elle contient, il faut ou précipiter de nouveau ce dernier, à l'état de sulfure de cuivre, par le moyen du gaz sulfide hydrique, ou, ce qui vaut mieux encore, ajouter de l'acide sulfurique à la liqueur, et l'exposer à l'action d'une douce chaleur, pour l'évaporer, soit presque jusqu'à siccité, soit jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus de vapeurs nitriques. L'acide sulfurique charbone la matière organique tenue en dissolution, et à mesure qu'il se concentre ensuite par l'évaporation, il finit par oxider la plus grande partie du charbon qu'il avait d'abord mis à nu. L'opération terminée, on dissout dans de l'eau le sulfate cuivrique, avec l'excès d'acide sulfurique qui existe encore, et on précipite l'oxide cuivrique de la dissolution, en y versant une solution de potasse.

Le sulfure de cuivre précipité par le gaz sulfide hydrique peut être converti en oxide cuivrique à l'aide d'une

méthode plus facile, qui consiste, après l'avoir laissé sécher assez bien sur le filtre, à le mettre dans un creuset de platine, et à le faire rougir au contact de l'air, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de flamme de soufre dans le creuset. On dissout le résidu dans un acide, et on verse une solution de potasse pure dans cette dissolution, pour en précipiter l'oxide cuivrique. Le filtre sur lequel on a réuni le sulfure de cuivre, peut être brûlé à la manière ordinaire, dans le creuset de platine. Comme il se forme toujours une plus ou moins grande quantité d'oxide cuivreux pendant le grillage du sulfure de cuivre, il est bon d'avoir recours à l'acide nitrique, pour dissoudre le résidu, et d'employer cet acide chaud.

On peut aussi, à l'aide de sulfhydrate ammonique, précipiter complètement l'oxide cuivrique de dissolutions neutres ou ammoniacales. Le sulfure de cuivre précipité est absolument insoluble dans un excès quelconque d'ammoniaque et de sulfhydrate ammonique; mais il s'oxide à l'air plus aisément encore que celui qui a été précipité d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique; c'est pourquoi on est obligé de le laver avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. Après le lavage, on l'oxide par le moyen de l'acide nitrique ou de l'eau régale, et on précipite l'oxide cuivrique par la dissolution de potasse.

L'oxide cuivrique étant très-soluble dans l'ammoniaque, on a coutume de recourir à ce moyen pour le séparer de substances qui sont précipitées complètement par l'alcali volatil. C'est une méthode qu'on emploie souvent pour séparer l'un de l'autre les oxides ferrique et cuivrique; mais l'oxide ferrique ainsi précipité contient une assez grande quantité d'oxide cuivrique, dont nul excès quelconque d'ammoniaque ne peut le débarrasser d'une manière complète. La méthode qui consiste à employer le gaz sulfide hydrique, mérite donc la préférence sur celle-là.

Des oxides qui sont solubles dans une dissolution de

potasse, ne peuvent souvent point être séparés de l'oxide cuivrique par ce réactif. Ainsi, par exemple, on ne saurait parvenir à séparer l'oxide zincique de l'oxide cuivrique, au moyen de la dissolution de potasse, en quelque excès qu'on employât cette dernière; l'oxide cuivrique se précipite bien en totalité, mais il contient de l'oxide zincique, qui se précipite en même temps que lui. On commet donc une grande faute lorsque, dans l'analyse quantitative du laiton, on en traite la dissolution par la potasse. La séparation des deux oxides s'effectue d'une manière complète et facile en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers leur dissolution acide.

C'est au gaz sulfide hydrique qu'on a recours pour séparer l'oxide cuivrique des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de fer et de manganèse, dans des dissolutions acides. Le même moyen sert aussi à le séparer de l'oxide zincique; cependant il faut alors rendre la dissolution un peu plus acide, afin qu'il ne se précipite pas de sulfure de zinc en même temps que le sulfure de cuivre. Enfin on a également recours au gaz sulfide hydrique pour séparer l'oxide cuivrique des terres et des alcalis.

XXIV. ARGENT.

Détermination de l'argent et de l'oxide argentique. — On isole plus facilement l'oxide argentique d'autres substances, et on le détermine quantitativement d'une manière plus rigoureuse que beaucoup d'autres oxides. Lorsqu'il se trouve contenu dans une dissolution, on l'en précipite, par le moyen de l'acide hydrochlorique, à l'état de chlorure argentique, qui est insoluble. En exécutant cette opération, la seule précaution qu'on ait à prendre, consiste à rendre la dissolution acide avant d'en précipiter le chlorure argentique; pour cela on y ajoute un peu d'acide nitrique. Le chlorure argentique produit par la réaction ne se dépose pas bien quand la liqueur est neutre, et il faut éviter que celle-ci soit ammoniacale, car un excès d'am-

moniaque empêcherait qu'il se précipitât la moindre parcelle de chlorure argentique. Si l'on a une dissolution argentique très-concentrée, il ne faut pas la traiter par de l'acide hydrochlorique très-fort, attendu qu'un excès de cet acide pourrait alors dissoudre un peu de chlorure argentique, qui cependant se précipite d'une manière complète lorsqu'on vient à étendre d'eau la liqueur.

Il est plus exact d'employer de l'acide hydrochlorique pour opérer la précipitation de l'oxide potassique, et de ne point se servir des dissolutions de chlorure potassique, sodique ou ammonique, car le dernier surtout de ces trois chlorures peut dissoudre les dernières traces de chlorure argentique, principalement lorsqu'on l'ajoute en grande quantité. Si, en précipitant le chlorure argentique, on ne peut point éviter la présence d'une grande quantité de chlorure ammonique, sodique ou argentique, il est bon, d'après Gay-Lussac et Liebig, de commencer par évaporer presque à siccité la liqueur séparée du chlorure argentique par la filtration, et de verser sur le résidu de l'acide nitrique; en faisant chauffer le tout, les chlorures métalliques alcalins se convertissent en nitrates, tandis que le chlorure argentique reste sans avoir éprouvé aucune altération, et ne se dissout point lorsqu'on étend la liqueur avec de l'eau.

Avant de séparer la liqueur du chlorure argentique par la filtration, il est bon de chauffer modérément le tout, parce qu'ensuite le chlorure se dépose mieux. Une fois la filtration terminée, il faut d'abord laver le précipité avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide nitrique ou hydrochlorique; car si l'on versait dessus de l'eau pure, il arriverait ordinairement, dans les premiers momens, qu'un peu de chlorure argentique passerait laiteux à travers le filtre, et se répandrait comme un nuage dans la liqueur filtrée, qui ensuite traverserait le papier claire et limpide. Cependant l'eau de lavage ne devient pas toujours laiteuse; cet effet n'a surtout pas lieu quand on a chauffé fortement la liqueur avant de la filtrer; mais on peut l'é-

viter toujours, en rendant la première eau de lavage faiblement acidule.

Après avoir lavé le chlorure argentique, il faut le faire sécher avec beaucoup de soin, puis on l'introduit dans un creuset de porcelaine taré, et on en débarrasse aussi exactement que possible le filtre, qu'on réduit en cendre sur un couvercle de platine, dont on se sert ensuite pour couvrir le creuset de porcelaine dans lequel on fond le chlorure argentique, qu'on pèse après le refroidissement. Lorsque le chlorure n'a pas été parfaitement purgé de toute humidité par la dessiccation, il s'opère pendant la fusion une projection qui peut entraîner de la perte. D'après le poids du chlorure argentique qu'on obtient, on calcule la quantité de l'oxide argentique ou de l'argent.

Manière de séparer l'oxide argentique des oxides d'autres métaux, *des terres et des alcalis.* — Au moyen de l'acide hydrochlorique on peut, non seulement précipiter complètement l'oxide argentique d'une dissolution, mais encore le séparer de tous les oxides dont il a été question jusqu'à présent; car tous les métaux de ces oxides forment avec le chlore des combinaisons qui sont solubles dans l'eau. L'oxide plombique lui-même peut très-bien être séparé de l'oxide argentique par l'acide hydrochlorique; mais il est bon alors d'étendre la dissolution d'une très-grande quantité d'eau, avant d'y ajouter l'acide hydrochlorique, parce que le chlorure plombique est fort peu soluble dans l'eau.

L'oxide argentique peut être complètement précipité d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, et d'une dissolution ammoniacale par le sulfhydrate ammonique. Cependant on a coutume de ne recourir à cette manière de précipiter l'oxide argentique que quand il s'agit de le séparer de substances dont nous ne parlerons que dans la suite, quoiqu'il puisse très-bien être séparé des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, ainsi que des terres et des alcalis, par le gaz sul-

fide hydrique, quand la dissolution qui le contient est acide. On peut réunir sur un filtre le sulfure d'argent produit par le gaz sulfide hydrique, le sécher, le peser, et calculer ensuite d'après son poids la quantité de l'argent. Cependant si l'on croit que du soufre s'est précipité avec le chlorure d'argent, ce qui arrive quand il y avait de l'oxide ferrique dans la dissolution, on fait digérer le chlorure, avec le filtre, dans de l'acide nitrique, jusqu'à ce que le soufre mis à nu ait acquis une teinte jaune; ensuite on filtre la dissolution, et on en précipite l'argent, à l'état de chlorure argentique, par le moyen de l'acide hydrochlorique. Quant au sulfure d'argent précipité par le sulfhydrate ammonique, il faut toujours le traiter de cette manière.

Lorsqu'on veut analyser par la voie humide des alliages d'argent et d'autres métaux, on peut, ou les dissoudre complétement dans de l'acide nitrique, et précipiter l'oxide argentique de la dissolution par l'acide hydrochlorique, ou employer de suite l'eau régale; le chlorure argentique reste alors sans se dissoudre, après qu'on a étendu d'eau la liqueur. Cependant il vaut mieux recourir à la première des deux méthodes, c'est-à-dire dissoudre d'abord les métaux dans de l'acide nitrique, et précipiter ensuite la dissolution par l'acide hydrochlorique; car lorsqu'on traite par l'eau régale un alliage qui contient une assez grande quantité d'argent, il se couvre sur-le-champ d'une croûte de chlorure argentique qui s'oppose tout-à-fait à ce que l'eau régale puisse agir sur les portions d'alliage qu'elle n'a point encore attaquées. Il est vrai qu'on pourrait décanter la liqueur, dissoudre la croûte de chlorure argentique par l'ammoniaque, et traiter de nouveau le reste de l'alliage par l'eau régale; mais comme l'opération aurait besoin d'être répétée plusieurs fois, ce qui entraînerait des longueurs, il convient de n'employer cette méthode que quand l'alliage contient peu d'argent.

Quand il s'agit de déterminer quantitativement l'argent contenu dans certains alliages, notamment dans ceux de

ce métal avec le cuivre, le plomb et autres métaux sans valeur, on emploie en général l'opération qui est connue sous le nom de coupellation. La coupellation a pour but essentiel d'oxider les métaux sans valeur qui sont combinés avec l'argent, en chauffant l'alliage à l'air : on ajoute du plomb pur, qui s'oxide également, et qui, une fois oxidé, se combine avec les oxides des autres métaux, de manière à former une masse fusible; celle-ci s'introduit dans les pores de la coupelle, tandis que l'argent reste à l'état de régule, et peut être déterminé quantitativement après le refroidissement. Cette opération donne un résultat dont l'exactitude suffit souvent aux besoins des arts, quoiqu'un peu d'argent s'insinue avec les métaux sans valeur dans les pores de la coupelle. La quantité des autres métaux contenus dans l'alliage ne peut point être appréciée de cette manière. Comme cette méthode est fort compliquée, et qu'on trouve indiquées dans beaucoup d'ouvrages de chimie et de technologie les précautions qui doivent être observées quand on la met en pratique, je puis me dispenser d'en décrire ici les détails, d'autant plus qu'on n'y a pas recours quand il s'agit de déterminations quantitatives rigoureuses, parce qu'elle est inférieure, sous le rapport de l'exactitude, à celle dont le but est de séparer l'argent par la voie humide.

XXV. MERCURE.

Détermination du mercure et de ses oxides.—La meilleure manière de déterminer le mercure, dans des analyses quantitatives, consiste à le réduire de ses dissolutions ; et de tous les moyens capables d'opérer cette réduction, le chlorure stanneux est celui qui convient le mieux. On peut aussi employer, pour réduire le mercure, une dissolution d'acide phosphoreux, ou l'acide produit par la liquéfaction du phosphore dans l'air humide. Mais comme il est bien plus facile de se procurer le chlorure stanneux en grande quantité que l'acide phosphoreux, c'est à ce réactif qu'on a ordinairement recours. Peu importe que le mercure

existe dans la dissolution à l'état d'oxide mercurique, d'oxide mercureux, de chlorure ou de bromure. Il pourrait aussi sans inconvénient y avoir dans la liqueur de l'acide hydrochlorique libre, de l'acide sulfurique étendu ou d'autres acides; seulement il ne faut pas qu'elle contienne d'acide nitrique, et quand ce dernier y existe, on est obligé d'observer des précautions particulières. Cependant il n'est même pas nécessaire que la substance contenant du mercure dont on se propose de faire l'analyse, soit soluble dans l'eau ou dans l'acide hydrochlorique; le chlorure stanneux réduit également bien le mercure à l'état métallique, des sels mercuriques, des sels mercureux et des chlorures insolubles, mais non, comme on le conçoit aisément, des sulfures. Les méthodes d'après lesquelles on procède à ces opérations, sont les suivantes : Si la substance qui contient du mercure est insoluble, on la met dans un matras, on verse dessus de l'acide hydrochlorique concentré, puis on ajoute une dissolution concentrée de chlorure stanneux, avec laquelle on a préalablement mêlé assez d'acide hydrochlorique pour la rendre parfaitement claire. Puis on fait bouillir le tout; cependant l'ébullition ne doit durer que quelques minutes, parce que si elle se prolongeait davantage, des vapeurs mercurielles pourraient se dégager avec la vapeur aqueuse. On bouche alors le matras, et on laisse refroidir le tout. Le mercure est complétement réduit; d'abord il se dépose sous la forme d'un précipité noir, qui consiste en globules mercuriels extrêmement divisés, mais qui, par une ébullition prolongée, se réunissent en globules plus volumineux. Après le refroidissement, on décante la liqueur claire qui surnage les globules mercuriels, puis on lave ceux-ci, sans filtrer, avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide hydrochlorique, et l'on continue le lavage jusqu'à ce que le métal soit débarrassé de toutes substances étrangères. On fait alors tomber le mercure imbibé d'eau dans un creuset de platine ou de porcelaine taré, et on absorbe avec du papier

gris la plus grande partie de l'eau qui en couvre la surface ; ensuite on le fait sécher complétement, et on le pèse. La dessiccation ne doit avoir lieu qu'à l'air, et il ne faut pas l'exécuter dans un endroit échauffé, lors même que la température y serait très-peu élevée. Si le précipité noir ne veut pas se réunir en globules plus gros, on décante la liqueur qui le surnage, et on le fait bouillir pendant quelques minutes avec de l'acide hydrochlorique, ce qui détermine sur-le-champ la formation de plus gros globules. Il arrive très-souvent que des couches de globules mercuriels nagent à la surface du liquide ; on doit chercher à les humecter en tournant la liqueur, ce qui les précipite au fond. Les liquides séparés par la décantation du mercure réduit sont, aussi bien que l'eau de lavage, mis à part dans un verre ; souvent aussi il s'en sépare des traces de mercure réduit, qui s'y trouvaient tenues en suspension ; on recueille avec soin ces traces, pour les réunir à la masse principale du métal.

Lorsque les vaisseaux dans lesquels on opère la réduction du mercure par le moyen du chlorure stanneux, ne sont pas parfaitement propres, et que leur paroi interne se trouve couverte d'une couche extrêmement mince et imperceptible de graisse, on obtient des globules mercuriels qui n'ont point l'apparence métallique. Comme cet état de choses peut avoir lieu très-souvent dans les laboratoires, il est bon de passer quelques gouttes de dissolution de potasse dans les vaisseaux, pour enlever toute la graisse.

Si le mercure est contenu dans une dissolution étendue, on commence par rendre la liqueur acide en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, puis on y verse une dissolution de chlorure stanneux rendue claire par de l'acide hydrochlorique, et l'on fait bouillir le tout pendant quelques minutes. Il est rare, dans ce cas, que le mercure réduit se réunisse en gros globules, et ordinairement il ne forme qu'un précipité noir. On sépare la liqueur claire du mercure, on verse de l'acide hydrochlorique concentré sur ce dernier, et on fait chauffer : sur-le-champ il se forme

de gros globules mercuriels. Il ne faut pas laisser le précipité noir reposer plus de vingt-quatre heures, parce qu'autrement on n'obtiendrait plus de gros globules mercuriels en le traitant par l'acide hydrochlorique. C'est principalement une petite quantité d'oxide stannique produit pendant le cours de l'opération et précipité en même temps que le mercure, qui empêche celui-ci de se réunir sur-le-champ en globules volumineux dans une liqueur étendue; l'acide hydrochlorique concentré dissout bien cet oxide, mais on parvient difficilement à en obtenir ainsi la dissolution quand le tout est resté trop long-temps en repos.

La détermination du mercure, par cette méthode, devient incertaine lorsque la liqueur contient de l'acide nitrique. Il est nécessaire alors d'ajouter peu à peu de l'acide hydrochlorique à la dissolution, et de la concentrer en la faisant chauffer. L'acide nitrique se trouve détruit par là, tandis que du chlore de l'acide hydrochlorique est mis en liberté et se volatilise. Aussi long-temps donc que l'odeur du chlore se fait sentir chaque fois qu'on verse de l'acide hydrochlorique dans la dissolution chaude, il faut continuer à ajouter de l'acide. On verse ensuite une dissolution de chlorure stanneux dans la liqueur, et on procède ainsi qu'il vient d'être dit tout à l'heure. Lorsqu'une combinaison solide dans laquelle il entre du mercure, et dont on veut faire l'analyse, contient de l'acide nitrique, il est facile de détruire celui-ci par l'acide hydrochlorique concentré; mais quand il se trouve une quantité considérable d'acide nitrique dans une dissolution où l'on se propose de déterminer quantitativement le mercure, on a de la peine, quelque précaution qu'on prenne, à obtenir exactement la quantité de ce métal. En pareil cas, il vaut mieux recourir au gaz sulfide hydrique, pour précipiter le mercure de la dissolution à l'état de sulfure de mercure, d'après la quantité duquel on détermine celle du métal, ainsi que je le ferai voir plus loin.

Si l'on veut employer, pour opérer la réduction du

mercure, l'acide phosphoreux, ou l'acide qui se produit quand du phosphore tombe en déliquescence, on procède à peu près de la même manière que quand on fait usage du chlorure stanneux. Ce moyen procure plus aisément de gros globules mercuriels. On peut également employer l'acide phosphoreux lorsqu'il s'agit d'une liqueur contenant de l'acide nitrique, pourvu qu'on ait soin de le mettre en assez grand excès ; car l'acide nitrique est mieux détruit à chaud par l'acide phosphoreux que par l'acide hydrochlorique. Ce motif rendrait l'emploi de l'acide phosphoreux préférable à celui du chlorure stanneux, s'il était aussi facile de se le procurer en grande quantité que ce dernier.

La réduction par la voie humide est la meilleure et la plus exacte des méthodes pour déterminer la quantité du mercure dans une substance qu'on analyse. D'autres méthodes n'arrivent au but que d'une manière fort incomplète. Ainsi, par exemple, l'oxide mercurique ne peut point être précipité complètement de ses dissolutions par les alcalis.

Souvent on détermine la quantité du mercure qui existe dans une substance en le séparant des autres principes constituans de cette dernière par la distillation. Cependant cette méthode exige un très-grand nombre de précautions, et, quelque soin même qu'on y apporte, elle ne donne point des résultats aussi exacts que la réduction par la voie humide au moyen du chlorure stanneux. Voici comment on s'y prend pour la mettre en pratique : On pèse dans une petite cornue la substance qui contient du mercure, et ensuite, quand ce dernier s'y trouve à l'état d'oxide, d'oxisel ou de sulfure, on la mêle avec du carbonate potassique, ou avec de la chaux pure. La potasse attaque trop le verre, ce qui rend la chaux préférable. Mais le mieux est d'employer conjointement de la chaux et de la potasse, en ayant soin néanmoins de prendre en considération les autres substances qui pourraient être encore à

déterminer quantitativemeut dans le résidu. Cela fait, on tire le col de la cornue en un long tube, qui ne doit cependant pas être trop mince; puis on le fait entrer dans un petit récipient contenant assez d'eau pour que l'ouverture du col de la cornue atteigne immédiatement à la surface du liquide. Si l'on plongeait le col dans l'eau, on s'exposerait à ce que celle-ci montât dans la cornue, lorsque la chaleur viendrait à diminuer, même pour un instant, pendant le cours de la dissolution. Si la cornue est très-petite, la dissolution peut s'exécuter sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air : le mieux, cependant, est d'employer un petit fourneau ; mais il faut avoir soin alors de ne pas donner une chaleur assez forte pour ramollir ou même fondre le verre. Le mercure distillé se réunit au fond du récipient, sous l'eau. Quand on a eu la précaution de rafraîchir l'extérieur du récipient pendant l'opération, on n'a point à craindre qu'une quantité pondérable de métal se perde à l'état de vapeur. Après le refroidissement, on coupe le col de la cornue près de la panse, et, avec de l'eau, on fait tomber dans le récipient les globules mercuriels qui adhèrent à ce col. On sèche ensuite le mercure à l'air, et on le pèse.

Si la combinaison mercurielle était très-volatile, si elle contenait, par exemple, du chlorure mercurique ou du chlorure mercureux, il arrive presque toujours que la chaleur volatilise une partie de cette substance avant que l'alcali ait pu en opérer la décomposition, surtout lorsque le mélange n'a point été fait d'une manière exacte. En pareil cas, il est bon, après avoir mêlé la substance qui contient du mercure avec l'alcali, d'humecter fortement le tout avec de l'eau, et de le laisser ainsi tranquille pendant quelque temps. Il résulte de là une décomposition, et il se sépare de l'oxide mercurique, que la chaleur seule suffit ensuite pour décomposer en mercure et en oxigène.

On n'a rien de semblable à craindre lorsque le mercure existe à l'état d'oxide ou de sulfure dans la substance.

Si le mercure est uni, dans une combinaison métallique, à des métaux qui ne soient point volatils, on peut souvent en déterminer la quantité d'une manière exacte en faisant rougir l'amalgame, ce qui volatilise le mercure, tandis que les métaux fixes restent; on détermine alors la quantité de ces derniers, et la perte indique celle du mercure. Si les métaux qui restent ne s'oxident point à l'air, l'opération peut être faite dans un petit creuset de porcelaine, sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air; mais s'ils s'oxident à l'air, sous l'influence d'une température élevée, on exécute la calcination dans une petite cornue dont, après la volatilisation du mercure, on soude le col, en le faisant fondre, tandis que la panse est encore rouge.

Manière de séparer les oxides du mercure de l'oxide argentique. — On sépare complétement l'oxide mercurique de l'oxide argentique par le moyen de l'acide hydrochlorique, qui ne précipite que le second de ces deux oxides. Après avoir filtré la liqueur, pour la débarrasser du chlorure argentique, on en précipite l'oxide mercurique par le chlorure stanneux, soit immédiatement, soit après l'avoir traitée par le gaz sulfide hydrique, si elle contient trop d'acide nitrique.

Lorsqu'on a une combinaison d'oxide argentique et d'oxide mercureux à analyser, il faut convertir ce dernier en oxide mercurique. Dans la plupart des cas, on exécute cette transformation en faisant digérer à chaud avec de l'acide nitrique la substance sèche ou sa dissolution.

Manière de séparer les oxides du mercure de l'oxide cuivrique. — La meilleure manière de séparer l'oxide cuivrique des oxides du mercure est la suivante : Après avoir étendu d'eau la dissolution, on en précipite du sulfure de cuivre et du sulfure de mercure, en y faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique. Si le mercure y existe à l'état d'oxide mercureux, il est bon de convertir celui-ci en oxide mercurique, avant de traiter la liqueur

par le gaz sulfide hydrique. Les sulfures métalliques obtenus sont recueillis sur un filtre pesé ; on les lave rapidement, on les fait sécher avec circonspection, à une douce chaleur, et on les pèse. Il vaut encore mieux ne pas chauffer d'abord les sulfures métalliques, mais les mettre, avec le filtre, sous le récipient d'une machine pneumatique, et les y dessécher sur de l'acide sulfurique ; lorsqu'on les a rendus bien secs par ce moyen, on les chauffe très-doucement, afin de pouvoir les peser. En agissant ainsi, on prévient l'oxidation d'une petite quantité de sulfure de cuivre, qui est inévitable quand on fait sécher les sulfures humides à l'air. Les sulfures étant secs, on en introduit une suffisante quantité dans une petite boule de verre, aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre, qu'on nettoie soigneusement avec la barbe d'une plume. La boule de verre a été pesée tandis qu'elle était vide ; on la pèse de nouveau avec les sulfures métalliques, ce qui fait connaître la quantité de ces derniers sur laquelle on va opérer. On dégage alors du chlore, et on le dirige sur les sulfures métalliques. Pour cela on emploie l'appareil représenté pl. II, fig. 2, et décrit p. 89. Cependant il faut, au lieu de chlorure sodique, mettre dans le flacon *a* un mélange de chlorure sodique et de manganèse, duquel il se dégage du chlore gazeux, quand on verse dessus peu à peu, par l'entonnoir *b*, de l'acide sulfurique concentré, étendu d'un volume d'eau égal environ au sien. Le chlorure calcique du tube *d* dépouille complétement le chlore gazeux de toute humidité. Lorsque l'appareil entier est plein de gaz chlore, on chauffe très-modérément les sulfures métalliques dans la boule *e*. Il se dégage d'abord du chlorure sulfurique, qui coule dans le flacon, et qui éprouve, de la part de l'eau, une décomposition dont le résultat est de mettre du soufre en liberté. Les métaux se combinent également avec le chlore, et le chlorure mercurique peut être complètement séparé du chlorure de cuivre par

la seule action de la chaleur. Non loin du coude que forme le tube de verre, il se dépose des cristaux aciculaires, qui sont du chlorure mercurique, et qui ne tarderaient pas à obstruer un tube dont le diamètre serait très-petit : au moyen de la flamme d'une petite lampe à esprit de vin, on cherche à les éloigner de plus en plus de la boule *e*, qu'on cesse de chauffer elle-même dès qu'il ne se sublime plus de nouveaux cristaux. Après que cette boule est complétement refroidie, on coupe avec une lime la portion du tube de verre dans laquelle se trouve un sublimé cristallin ; on fait tomber ce sublimé avec de l'eau dans le flacon, et on le dissout dans le liquide que contient celui-ci. Ensuite on ferme le flacon avec son bouchon de verre, et on le met dans un endroit modérément échauffé ; après le refroidissement, on sépare par la filtration le soufre qui ne s'est point dissous. Lorsqu'on a dégagé pendant très-long-temps du chlore gazeux, il arrive quelquefois que tout le soufre est dissous et converti en acide sulfurique. Quand la liqueur séparée du soufre par la filtration exhale l'odeur du chlore libre, on la chauffe au contact de l'air jusqu'à ce qu'elle soit devenue incolore ; puis on en précipite le mercure à l'aide d'une dissolution de chlorure stanneux. La boule *e* ne contient que le chlorure de cuivre : on ne peut pas calculer la quantité du cuivre d'après le poids de ce sel, parce que celui-ci est un mélange de chlorure cuivrique et de chlorure cuivreux, en proportions non définies. Plus la chaleur employée pour chauffer la boule a été forte, et plus le chlorure cuivreux est abondant. On plonge le tube de verre, avec la boule *e*, dans de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique ; il se sépare d'abord du chlorure cuivreux ; mais, en chauffant la liqueur, ce sel ne tarde pas, sous l'influence de l'air, et en présence de l'acide hydrochlorique libre, à se convertir en chlorure cuivrique et à se dissoudre. On ajoute alors à la liqueur une dissolution de

potasse pure, qui, avec l'assistance de la chaleur, précipite complétement l'oxide cuivrique.

On parvient de cette manière à connaître la quantité de mercure et de cuivre existante dans celle des sulfures métalliques qui a été mise en expérience; on calcule d'après cela la quantité des deux métaux dans la masse totale des sulfures métalliques qui ont été recueillis sur un filtre pesé.

Il est une autre manière plus simple de séparer l'oxide cuivrique des oxides du mercure, quand ces oxides sont contenus dans des dissolutions. Cette méthode consiste à les précipiter tous deux, à l'état de sulfures métalliques, par le moyen du gaz sulfide hydrique, à sécher les sulfures dans un endroit médiocrement échauffé, et à les faire rougir ensuite dans une cornue; le sulfure de mercure se volatilise, avec une partie du soufre que contient le sulfure cuivrique; il reste du sulfure cuivreux, qu'on laisse refroidir autant que possible à l'abri du contact de l'air, qu'on pèse ensuite, et d'après lequel on calcule la quantité du cuivre. Mais la quantité du sulfure de mercure est difficile à déterminer dans ce cas, ce qui fait qu'on doit donner la préférence à l'autre méthode, quoiqu'elle soit moins simple.

Si les deux oxides sont à l'état sec, et qu'il ne se trouve pas d'autres substances avec eux, on peut très-aisément découvrir la quantité d'oxide cuivrique existante dans le mélange, en prenant une quantité de ce dernier dont on connaisse le poids, et le faisant rougir dans un creuset de platine; l'oxide cuivrique reste, tandis que l'oxide mercurique se volatilise à l'état de mercure et d'oxigène; on peut en déterminer la quantité d'après la perte.

Manière de séparer les oxides du mercure de l'oxide plombique. — L'oxide plombique peut être séparé des oxides du mercure par la même méthode que celle qu'on emploie pour dégager ces derniers de l'oxide cuivrique.

Cette méthode mérite incontestablement la préférence sur celle qui consiste à se servir de l'acide sulfurique pour séparer l'oxide plombique des oxides du mercure. Quand les oxides des deux métaux ont été précipités de la dissolution étendue par le gaz sulfide hydrique, on n'a pas besoin de dessécher le précipité dans le vide : la dessiccation peut s'opérer à l'air, parce que le sulfure de plomb et le sulfure de mercure ne s'oxident point au contact de ce dernier, comme il arrive au sulfure de cuivre. En décomposant le sulfure de plomb et le sulfure de mercure par le chlore, il faut veiller à ce que la boule *e* soit chauffée seulement d'une manière très-douce, parce qu'une chaleur trop forte exposerait à ce qu'un peu de chlorure plombique se volatilisât avec le chlorure mercurique. On peut, d'après le poids du chlorure plombique qui se produit, déterminer la quantité de l'oxide plombique contenu dans la combinaison analysée, ce qui n'est point praticable pour le chlorure de cuivre. On coupe la portion du tube de verre dans laquelle le chlorure mercurique s'est sublimé; puis on pèse la boule *e*, avec le chlorure plombique qui s'y trouve. On dissout alors ce dernier, et l'on pèse de nouveau la boule vide, quand elle est sèche, afin de connaître le poids du chlorure plombique, d'après lequel on calcule celui de l'oxide plombique.

Lorsqu'il s'agit d'analyser une combinaison sèche d'oxide mercurique avec un oxide quelconque de plomb, l'analyse peut encore être exécutée d'une manière plus facile. On verse de l'acide hydrochlorique sur la combinaison, et on chauffe le tout, ce qui donne naissance à du chlorure plombique et à du chlorure mercurique. Pendant l'opération, du chlore se dégage, si la combinaison contenait un suroxide de plomb et non de l'oxide plombique ordinaire. On volatilise ensuite, à une très-douce chaleur, l'acide hydrochlorique en excès, et on traite le résidu par l'alcool, qui dissout le chlorure mercurique, en laissant

le chlorure plombique. On réunit celui-ci sur un filtre pesé, on le lave avec de l'alcool, on le fait sécher et on le pèse. Quant à la dissolution alcoolique du chlorure mercurique, on la mêle avec de l'eau, on dissipe l'alcool en chauffant doucement la liqueur, et on précipite ensuite le mercure par le chlorure stanneux.

Quand les oxides plombique et mercurique sont combinés, dans une dissolution, avec un acide susceptible d'être expulsé par l'acide hydrochlorique, cette méthode peut également être mise en usage. On verse de l'acide hydrochlorique dans la dissolution, on évapore jusqu'à siccité, et on traite le résidu par l'alcool.

Manière de séparer les oxides du mercure de l'oxide bismuthique et de l'oxide cadmique. — On ne connaît pas de méthode certaine pour séparer exactement les oxides bismuthique et cadmique des oxides du mercure, ou le bismuth et le cadmium métalliques du mercure. Comme ces deux oxides ne sont point réduits par le chlorure stanneux, ni par l'acide phosphoreux, on pourrait déterminer de cette manière l'oxide mercurique dans la substance à analyser. En pareil cas, l'acide phosphoreux est préférable au chlorure stanneux, parce qu'on peut, à l'aide du gaz sulfide hydrique, précipiter les oxides bismuthique et cadmique de la liqueur séparée par la filtration du mercure réduit, et les déterminer ensuite par les moyens qui ont été indiqués précédemment.

Manière de séparer les oxides du mercure des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — Que le mercure soit à l'état d'oxide mercureux, d'oxide mercurique, ou de chlorure dans ses dissolutions, il peut en être précipité complètement par le gaz sulfide hydrique, lors même que la liqueur est acide. Ce moyen peut donc être employé pour séparer les oxides du mercure des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, ainsi

que des terres et des alcalis, ces dernières substances n'étant pas précipitables d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique. Si l'on opère sur des dissolutions d'oxide mercureux, il se produit sur-le-champ un précipité noir de sulfure de mercure; mais les dissolutions d'oxide et de chlorure mercuriques ne donnent du sulfure de mercure pur et noir qu'après qu'on y a fait passer pendant longtemps du gaz sulfide hydrique; dans les premiers momens, il se forme des combinaisons du sel mercurique avec du sulfure de mercure, qui ont une couleur blanche, mais qu'une plus grande quantité de gaz sulfide hydrique convertit complètement en sulfure de mercure. Quand on est certain que la dissolution contenait seulement de l'oxide ou du chlorure mercurique, et qu'il ne s'y trouvait pas d'oxide mercureux, on peut très-bien calculer la quantité du mercure d'après celle qu'on a obtenue de sulfure de mercure; mais il faut aussi pour cela que la dissolution ne contienne pas non plus d'oxide ferrique, dont la présence ferait que du soufre se séparerait avec le sulfure de mercure. On réunit sur un filtre pesé le sulfure de mercure que l'on a obtenu, et on le fait sécher à une très-douce chaleur jusqu'à ce qu'après plusieurs pesées successives son poids ne diminue plus. Le sulfure de mercure au minimum de sulfuration que le gaz sulfide hydrique précipite des dissolutions mercureuses, ne peut point être déterminé avec la même exactitude, parce qu'il suffit déjà d'une très-douce chaleur pour en décomposer une partie, qui se convertit en sulfure au maximum et en mercure; or, comme le mercure métallique est volatilisable à une chaleur fort peu élevée, le précipité de sulfure au minimum perd toujours une partie de son poids pendant la dessiccation, quelque faible que soit la chaleur qu'on emploie pour cela.

Quand on n'est pas positivement certain d'avoir obtenu, par le gaz sulfide hydrique, du sulfure de mercure au

maximum et pur, ou quand on ne veut pas déterminer la quantité de mercure d'après le poids de ce sulfure, il faut le soumettre lui-même à une analyse. La meilleure méthode que l'on puisse adopter pour cela, est la suivante : On réunit le sulfure de mercure sur un petit filtre dont le papier ne soit pas trop épais, et on le lave ; puis on l'introduit, encore humide et avec le filtre, dans un flacon assez grand, dont l'ouverture doit être un peu large, mais cependant susceptible de recevoir un bouchon de verre. On verse alors dessus de l'acide hydrochlorique peu étendu seulement, et en suffisante quantité pour remplir environ un douzième de la capacité du flacon ; puis on fait passer à travers la liqueur un courant lent de chlore, qui peu à peu décompose complètement le sulfure de mercure. Le mercure se combine avec le chlore, et forme du chlorure mercurique, qui reste en dissolution dans la liqueur, tandis qu'une portion du soufre se convertit en acide sulfurique ; une autre portion de ce soufre reste sans se dissoudre, et ne se dissoudrait que si l'on continuait encore pendant long-temps à faire passer du gaz chlore dans la liqueur ; mais on arrête le dégagement du gaz dès que le soufre non dissous a acquis une couleur jaune ; on retire le tube à dégagement de la liqueur, on le lave soigneusement avec de l'eau, et l'on fait digérer le vase à une très-douce chaleur, ce qui dissipe le chlore libre. Après le refroidissement, on sépare la liqueur du soufre par la filtration, et on lave ce dernier ; puis on verse du chlorure stanneux dans la liqueur filtrée, pour réduire le mercure.

On peut aussi employer cette méthode lorsqu'une liqueur dans laquelle il y a du mercure, contient une grande quantité d'acide nitrique, ce qui, comme il a déjà été dit précédemment, rend la détermination immédiate par le chlorure stanneux inexacte. On fait alors passer du gaz sulfide hydrique à travers la dissolution, et le sul-

fure de mercure ainsi obtenu est traité de la manière qui a été tracée plus haut.

Quand on opère sur des liqueurs neutres ou alcalines, le mercure peut en être précipité complètement, mais à froid seulement, par le sulfhydrate ammonique, sans qu'à froid un excès du réactif redissolve le sulfure de mercure. Cependant il est à propos de traiter le sulfure de mercure obtenu de cette manière, par le chlore, afin de le convertir en chlorure mercurique, qu'on réduit ensuite par le chlorure stanneux, afin de déterminer la quantité du mercure. On arrive à un résultat moins exact, en calculant cette quantité d'après le poids du sulfure.

Détermination des quantités d'oxide mercurique et d'oxide mercureux, quand ces deux oxides existent ensemble. — Si une dissolution contient à la fois de l'oxide mercureux et de l'oxique mercurique, et qu'on ait à déterminer les quantités respectives de ces deux oxides, on ajoute à la liqueur, qu'il faut étendre de beaucoup d'eau, surtout quand elle est acide, de l'acide hydrochlorique, qui précipite l'oxide mercureux à l'état de chlorure mercureux. On recueille ce sel sur un filtre pesé, on le fait sécher à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids, on le pèse, et, d'après son poids, on calcule la quantité de l'oxide mercureux. Prenant alors la liqueur qui en a été séparée par la filtration, on précipite l'oxide mercurique qu'elle contient, d'après l'une des méthodes qui ont été décrites précédemment, et le mercure que l'on obtient sert à calculer la quantité de l'oxide mercurique qui existait dans la dissolution.

En précipitant le chlorure mercureux, il faut avoir la précaution d'ajouter une très-grande quantité d'eau à la liqueur, surtout quand elle contient de l'acide nitrique, parce qu'autrement une petite quantité de chlorure mercureux pourrait se convertir en chlorure mercurique. On doit en outre avoir soin de ne pas filtrer sur-le-champ

le chlorure mercureux qui s'est produit, et de n'en opérer la filtration qu'au bout de quelque temps ; mais ce qu'il importe surtout, c'est d'éviter l'emploi de la chaleur, parce qu'il suffit de l'influence de cette dernière pour que l'acide hydrochlorique seul convertisse le chlorure mercureux en chlorure mercurique, ce qui s'accompagne de la mise en liberté d'une certaine quantité de mercure métallique.

Si la substance qui contient de l'oxide mercureux et de l'oxide mercurique est insoluble dans l'eau, on la traite à froid par de l'acide hydrochlorique très-étendu, qui, dans la plupart des cas, laisse l'oxide mercureux à l'état de chlorure mercureux, sans le dissoudre, tandis qu'il dissout l'oxide mercurique à l'état de chlorure mercurique; on réduit ensuite le mercure de la dissolution. Lorsque au contraire la substance insoluble dans l'eau contient de l'acide nitrique, il est bon de commencer par la dissoudre dans de l'acide nitrique fort étendu, après quoi on ajoute de l'acide hydrochlorique à la dissolution. Si l'on mettait cet acide, même étendu, en contact avec la substance insoluble qui contient de l'acide nitrique, il pourrait arriver alors qu'un peu de chlorure mercureux fût transformé en chlorure mercurique et dissous.

XXVI. RHODIUM.

Détermination du rhodium. — Lorsque le rhodium se trouve à l'état d'oxide ou de chlorure rhodique dans une dissolution, la meilleure manière de le déterminer consiste, d'après Berzelius, à verser une dissolution de carbonate sodique en excès dans la liqueur, à dessécher cette dernière, et à faire rougir le résidu sec dans un creuset de platine. Après qu'on l'a traité ensuite par l'eau, il reste de l'oxide rhodique, qu'on réunit sur un filtre, et qu'on lave d'abord avec de l'acide hydrochlorique, puis avec de l'eau; on le calcine avec le filtre, et on le ré-

duit par le gaz hydrogène, qui en opère aisément la réduction. On pèse le métal ainsi obtenu. Cette réduction par le gaz hydrogène peut être exécutée de la même manière que celle de l'oxide cobaltique, qui a été décrite p. 95. Elle s'accomplit d'autant plus facilement, qu'à peine exige-t-elle l'emploi de la chaleur.

Il est difficile de séparer le rhodium d'autres métaux avec lesquels il peut se trouver mêlé dans des dissolutions, parce que le gaz sulfide hydrique ne le précipite pas d'une manière complète, mais seulement pour la plus grande partie. Il y a peu de substances parmi celles qui ont été précédemment passées en revue, avec lesquelles on le rencontre combiné dans la nature; aussi n'est-il pas nécessaire d'indiquer ici les moyens à l'aide desquels on parviendrait à le séparer de toutes ces substances. Le rhodium n'existe que dans les minerais de platine; nous verrons plus loin, en parlant du *Platine*, comment on doit s'y prendre pour le séparer des métaux contenus dans ces minerais.

Manière de séparer le rhodium de plusieurs autres métaux. — Le rhodium, à l'état métallique, étant insoluble même dans l'eau régale, on pourrait recourir aux acides simples pour le séparer d'autres métaux. Cependant les alliages dont il fait partie le contiennent fort souvent dans un état tel qu'il suffit de ces acides simples pour le dissoudre en même temps que les autres métaux, et qu'en certaines circonstances il s'oppose à ce que ceux-ci soient complètement dissous. Lorsqu'on veut le dissoudre aisément, on se sert, d'après Berzelius, de bisulfate potassique, avec lequel il est susceptible d'être en fusion. Le rhodium se dissout dans ce sel, par l'action de la chaleur rouge, avec dégagement d'acide sulfureux; mais la dissolution s'opère avec lenteur, et elle exige qu'on ait soin, pendant qu'elle a lieu, de mettre sur le creuset en platine un couvercle qui ferme bien, afin que l'excès d'acide ait de

la peine à se dissiper. Dès qu'en retirant le couvercle la masse saline se fige et cristallise à la surface, on ôte le creuset du feu, et on le laisse refroidir ; puis on épuise le sel par l'eau bouillante, et l'on traite ce que celle-ci a refusé de dissoudre, avec une nouvelle quantité de bisulfate potassique. Quand le sel fondu contient peu de rhodium, il est rouge et transparent ; mais lorsqu'il en est presque saturé, il a une teinte foncée et noire. Après le refroidissement, il est coloré en jaune foncé ou en jaune clair, suivant que la quantité de métal qui s'y trouve contenue est plus ou moins considérable. L'eau froide le dissout avec lenteur, mais il se dissout facilement dans l'eau chaude : la dissolution est jaune.

Tant que le sel continue à se colorer, il faut réitérer la fusion. Pour ne pas être obligé d'employer des quantités trop considérables de bisulfate potassique, on peut, quand ce sel paraît avoir perdu la plus grande partie de son acide libre, y ajouter des quantités pesées d'acide sulfurique distillé, chauffer le tout avec circonspection, jusqu'à ce que l'eau de l'acide soit dissipée, et ensuite continuer la fusion. Ce qui reste sans se dissoudre doit être traité de la même manière, jusqu'au moment où, par le défaut de coloration du flux, on a acquis la conviction que le sel ne s'empare plus d'aucune parcelle de rhodium.

En suivant cette marche, on peut séparer le rhodium des métaux qui étaient contenus avec lui, et qui ne sont point attaqués par le bisulfate potassique.

Manière de séparer le rhodium du cuivre.—Lorsqu'une dissolution contient du rhodium et du cuivre, on s'y prend de la manière suivante, d'après Berzelius, pour séparer ces deux métaux l'un de l'autre : On verse la liqueur dans un flacon bouché à l'émeri, et on y fait passer du gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. Alors on bouche le flacon, et on le laisse en repos pendant douze heures, dans un endroit échauffé : ce laps de temps écoulé,

le sulfure de cuivre est complètement, et le sulfure de rhodium en grande partie précipité. On filtre la liqueur; on la chauffe et on l'évapore, ce qui fait qu'elle donne encore du sulfure de rhodium, qu'on ajoute aux autres sulfures métalliques. Ceux-ci sont alors grillés, tandis qu'ils sont encore humides, dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. Le grillage terminé, on verse de l'acide hydrochlorique concentré sur la masse; l'acide se colore en vert, parce qu'il s'y dissout du sous-sulfate cuivrique, tandis qu'il reste de l'oxide rhodique. On verse de la dissolution de potasse dans la liqueur, pour en précipiter l'oxide cuivrique. La liqueur qu'on a séparée des sulfures métalliques par la filtration contient encore un peu de rhodium. Après l'avoir débarrassée du sulfide hydrique, en la faisant chauffer, on en obtient le rhodium, au moyen du carbonate sodique, par le procédé qui a été indiqué plus haut. Quant à l'oxide rhodique obtenu, on le réduit à l'aide du gaz hydrogène, et l'on pèse le rhodium métallique.

Manière de séparer le rhodium du fer. — Le rhodium peut se rencontrer non-seulement uni à du cuivre, mais encore combiné avec du fer, puisqu'on s'en est servi dans ces derniers temps pour l'allier en petite quantité avec l'acier. Voici comment on s'y prend, d'après Berzelius, pour le séparer du fer: On fait passer du gaz sulfide hydrique dans la dissolution acide, pour en précipiter la plus grande partie du rhodium à l'état de sulfure, que l'on grille, et que l'on convertit ainsi en oxide rhodique. La liqueur séparée de ce dernier par la filtration est mêlée et chauffée avec de l'acide nitrique, ce qui transforme l'oxide ferreux en oxide ferrique. On précipite celui-ci par l'ammoniaque, on le lave, on le fait rougir et on le pèse. L'oxide ferrique ainsi obtenu contient encore du rhodium, et dans un état tel, qu'il est dissous en même temps que l'oxide ferrique par l'acide hydrochlorique. On réduit l'oxide fer-

rique au moyen du gaz hydrogène, et on dissout le métal dans de l'acide hydrochlorique, qu'il faut avoir soin de chauffer sur la fin. De cette manière, la petite quantité de rhodium reste dans un état que l'on ne connaît point encore; cependant elle se convertit en oxide rhodique lorsqu'on la fait rougir à l'air. On en déduit le poids de celui de l'oxide ferrique, et l'on calcule d'après cela la quantité du fer.

La liqueur précipitée par l'ammoniaque, contient encore un peu de rhodium. On obtient celui-ci en ajoutant une suffisante quantité de carbonate sodique à la dissolution, évaporant jusqu'à siccité, faisant rougir le résidu, et le traitant par l'eau chaude: il reste de l'oxide rhodique, qui ne se dissout point. Les diverses quantités d'oxide rhodique sont réunies ensemble et réduites avec du gaz hydrogène.

Manière de séparer le rhodium des métaux des alcalis. — Lorsque du rhodium est combiné, à l'état de chlorure rhodique avec des chlorures alcalins, et qu'on veut le séparer quantitativement des métaux de ces derniers sels, on y parvient sans peine, d'après Berzelius, en adoptant la méthode suivante: On prend un poids quelconque des chlorures métalliques, on l'introduit dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 3, et on le chauffe, en faisant arriver dessus du gaz hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs blanches lorsqu'on présente un tube de verre trempé dans de l'ammoniaque à l'extrémité de l'appareil par laquelle s'échappe le gaz hydrogène. On pèse ensuite la boule de verre dans laquelle a été mis le sel dont on veut faire l'analyse; on dissout ce sel dans de l'eau, on filtre le rhodium réduit, on le sèche, on le fait rougir au milieu d'un courant de gaz hydrogène, et on le pèse. La liqueur filtrée, qui tient en dissolution le chlorure alcalin, est évaporée jusqu'à siccité; on chauffe le résidu, et on le pèse.

XXVII. PALLADIUM.

Détermination du palladium. — La meilleure méthode, suivant Wollaston, pour précipiter le palladium de ses dissolutions, consiste à employer une solution de cyanure mercurique. Si la liqueur ne contient que peu de palladium, le précipité déterminé par le cyanure mercurique ne se manifeste pas sur-le-champ : la liqueur ne se trouble qu'au bout de quelque temps, et elle donne un précipité jaune clair, qui devient d'un gris jaune après qu'il est sec. On fait rougir ce précipité ; il reste du palladium métallique, dont on détermine la quantité. Le palladium bleuit bien par l'effet de la calcination, mais son poids n'augmente pas pour cela d'une manière appréciable. Il est nécessaire, dans cette opération, de neutraliser la dissolution par du carbonate sodique, lorsqu'elle est acide.

Quand on doit précipiter du palladium, par le cyanure mercurique, d'une dissolution qui contient de l'alcool, il est nécessaire de commencer par bien se convaincre que la liqueur ne renferme pas d'autres métaux. Car la solution du cyanure mercurique détermine, dans les dissolutions de quelques autres métaux, par exemple du platine, de l'or, etc., lorsqu'elles contiennent de l'alcool, qu'on la laisse long-temps en contact avec elles, et qu'on chauffe le tout, des précipités qui ont quelque ressemblance avec celui de cyanure palladique, et qu'on pourrait confondre avec ce dernier.

Manière de séparer le palladium du fer et d'autres métaux. — Le palladium est précipitable de ses dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, ce qui permet de le séparer aisément du fer et d'autres métaux que ce gaz ne précipite point de dissolutions acides. Le sulfure de palladium qui se produit de cette manière est converti par le grillage en sous-sulfate palladique, puis dissous dans de l'acide hydrochlorique ; on neutralise cette dissolution

avec de la soude, et, en y versant du cyanure mercurique, on précipite le palladium à l'état de cyanure palladique, qu'on fait rougir.

Manière de séparer le palladium du cuivre. — Le palladium peut, à l'aide du gaz sulfide hydrique, mais surtout au moyen du cyanure mercurique, être séparé de presque tous les métaux susceptibles de se rencontrer avec lui dans des dissolutions, le cuivre excepté. On le trouve avec ce dernier métal dans le platine impur, et pour l'en dégager, on emploie, d'après Berzelius, la méthode qui suit : On précipite les deux métaux, à l'état de sulfures métalliques, en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la dissolution acide, et l'on grille ces sulfures encore humides, avec le filtre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. De cette manière, ils se convertissent en sous-sulfates cuivrique et palladique, qu'on dissout dans de l'acide hydrochlorique. La dissolution est mêlée avec du chlorure potassique et avec de l'acide nitrique, puis évaporée à siccité : on obtient ainsi une masse saline, de couleur foncée, qui contient du chlorure potassique, du chlorure cuivrico-potassique et du chlorure palladico-potassique. Les deux premiers de ces sels sont extraits par de l'alcool à 0,833, et le sel palladique, qui est insoluble dans ce menstrue, reste seul : on le réunit sur un filtre pesé, et on le lave avec de l'alcool ; puis on le fait sécher, et on le pèse. Il contient 28,84 pour cent de palladium. On peut aussi dissoudre la masse saline dans de l'eau bouillante, précipiter par le cyanure mercurique, et déterminer de cette manière la quantité du palladium ; mais cette méthode est plus compliquée. Cependant elle mérite la préférence quand on a trop de chlorure potassique à extraire par l'alcool. La dissolution spiritueuse du sel cuivrique contient une trace de palladium, que l'on peut néanmoins négliger. On évapore cette liqueur, pour volatiliser l'alcool, et l'on dissout la

masse saline dans de l'eau, de laquelle on précipite ensuite, par la dissolution de potasse, l'oxide cuivrique, dont on détermine la quantité.

Manière de séparer le palladium des métaux des alcalis. — Si le palladium est combiné, à l'état de chlorure, avec des chlorures alcalins, dont on doive le séparer quantitativement, on s'y prend de même que pour séparer le chlorure rhodique des chlorures alcalins (p. 158). Cependant le palladium peut être rougi à l'air, et il n'exige pas que l'opération se fasse dans une atmosphère de gaz hydrogène.

XXVIII. IRIDIUM.

Détermination de l'iridium. — On peut recourir au procédé suivant pour précipiter l'iridium de ses dissolutions, et en même temps le séparer de presque tous les autres oxides métalliques dont il a été parlé précédemment. On concentre la dissolution, on y ajoute une solution concentrée de chlorure potassique ou de chlorure ammonique, puis on y verse de l'alcool très-fort, de manière qu'elle contienne environ soixante pour cent de son volume d'alcool. Par là se trouvent précipités un chlorure iridico-potassique ou iridico-ammonique, insoluble dans l'alcool, qui l'est complétement lorsque la liqueur contient un léger excès de chlorure potassique ou de chlorure ammonique. On lave le précipité avec de l'esprit de vin. Si l'on veut déterminer l'iridium dans le sel double qui s'est formé, et que ce dernier ait été précipité par du chlorure potassique, on le traite par le gaz hydrogène, en suivant la même marche qu'à l'égard du chlorure rhodico-potassique (p. 158). Quand le sel double a été précipité par du chlorure ammonique, la réduction laisse de suite de l'iridium métallique, dont on détermine la quantité; il se dégage du chlorure ammonique et du gaz chloridehydrique.

Manière de séparer l'iridium d'autres métaux. — L'iridium peut être complétement précipité par le gaz sulfide hydrique de ses dissolutions, lorsque celles-ci ont été rendues acides. Il se produit alors des degrés de sulfuration du métal correspondant à ceux d'oxidation qui existent dans la liqueur. Ces sulfures sont d'un brun foncé ou presque noir, et ils ressemblent parfaitement à ceux que l'on obtient du platine, du palladium et du rhodium. Ils ne deviennent point acides par la dessiccation. On parvient aisément, au moyen du gaz sulfide hydrique, à séparer l'iridium de substances que ce réactif ne précipite point d'une dissolution acide. Le sulfure d'iridium qui a été produit se dissout dans l'acide nitrique, à froid, sans laisser de résidu, et quand la dissolution est concentrée, on peut l'en précipiter en ajoutant de l'acide hydrochlorique, du chlorure potassique ou du chlorure ammonique, et de l'alcool.

Comme le sulfure d'iridium se dissout aussi dans le sulfhydrate ammonique, on pourrait employer ce réactif pour séparer l'iridium de plusieurs oxides métalliques dont les sulfures n'y sont point solubles. Précipité d'une dissolution de ce genre par un acide, le sulfure d'iridium est, d'après Berzelius, soluble jusqu'à un certain point dans l'eau, à laquelle il communique une couleur rouge brune, de manière qu'après la filtration de la liqueur acide, l'eau de lavage se colore fortement. Cependant un grand excès d'acide s'oppose à la solubilité de l'iridium; c'est pourquoi, lorsqu'on évapore la liqueur, la portion dissoute se sépare à mesure que l'acide devient plus concentré, quoique tout ne se précipite point. Une petite quantité d'acide nitrique dans la liqueur oxide ensuite le sulfure d'iridium, tandis qu'on évapore la liqueur, et le transforme en sulfate iridique.

XXIX. OSMIUM.

Détermination de l'osmium. — La détermination quantitative de l'osmium présente beaucoup de difficultés, à cause de la volatilité de l'acide osmique. S'il se trouve de l'osmium métallique dans une combinaison dont on ait l'analyse à faire, et que cette combinaison soit susceptible de se dissoudre complétement dans l'eau régale, on opère la dissolution dans une cornue de verre, à laquelle un récipient est adapté; vient-on ensuite à retirer l'acide par la distillation, en ayant soin de rafraîchir le récipient, après l'opération, la totalité de l'osmium se trouve dans le produit que renferme le récipient. On peut s'y prendre de plusieurs manières pour en déterminer la quantité. Si cette quantité est très-faible, le mieux, d'après Berzelius, est d'étendre d'eau la liqueur distillée, et de la saturer avec de l'ammoniaque ou avec un autre alcali, en laissant encore prédominer un peu l'acide. On verse le liquide dans un flacon susceptible d'être bouché, et dont il puisse remplir la presque totalité; puis on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce que celui-ci y soit en excès. Ensuite on bouche le flacon, et on le laisse tranquille jusqu'à ce que le sulfure d'osmium se soit déposé, ce qui demande souvent plusieurs jours. On décante alors le liquide clair, ou on l'enlève avec une pipette, on met le sulfure sur un filtre pesé, on le lave, on le fait sécher et on le pèse. Il contient moins d'osmium qu'il n'en devrait rigoureusement contenir, parce qu'il retient de l'humidité et qu'il s'oxide un peu en séchant. La quantité de l'osmium est d'environ 50 à 52 centièmes.

Mais quand la quantité d'osmium est considérable dans une liqueur, le mieux est, d'après Berzelius, de le précipiter par du mercure, après avoir ajouté à la dissolution assez d'acide hydrochlorique pour que ce dernier métal puisse se combiner avec le chlore. Il se produit alors un

précipité qui consiste en chlorure mercureux, en un amalgame pulvérulent de mercure et d'osmium, et en mercure chargé de très-peu d'osmium. On fait chauffer le tout dans une boule de verre aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre, et on dirige dessus un courant de gaz hydrogène. Les vapeurs du mercure métallique et du chlorure mercureux suivent le gaz hydrogène, tandis que l'osmium reste sous la forme d'une poudre noire et poreuse, qui n'a point l'apparence métallique, mais qui l'acquiert quand on appuie dessus. On détermine le poids de cette poudre. Il reste encore de l'osmium dans la liqueur qu'on a séparée du précipité. Le métal peut bien être précipité en la faisant digérer longtemps avec du mercure; mais l'opération ne marche ainsi qu'avec beaucoup de lenteur. Il vaut donc mieux saturer l'acide avec de l'ammoniaque, évaporer la liqueur à siccité, et chauffer la masse restante dans une cornue. Par l'action de la chaleur, l'ammoniaque décompose le sel osmique, et le mercure, s'il y en a, se volatilise avec le chlorure ammonique, sour la forme d'un sel double.

Manière de séparer l'osmium d'autres métaux et principalement de l'iridium. — La volatilité de l'acide osmique rend l'osmium très-facile à séparer des autres métaux qui peuvent l'accompagner, l'iridium excepté, avec lequel il forme un alliage particulier que l'on rencontre dans la nature. Ces deux métaux tiennent l'un à l'autre avec une opiniâtreté dont on peut à bon droit être surpris.

La meilleure méthode d'exécuter l'analyse extrêmement difficile de cette combinaison, est celle que Berzelius a proposée: Il faut d'abord commencer par pulvériser la substance. Elle forme des grains plus ou moins volumineux, qui sont très-durs et ont beaucoup de solidité. On ne saurait les broyer dans un mortier de pierre, qui ne permettrait pas qu'on leur donnât des coups de pilon assez forts. Le mieux est d'employer un mortier en acier,

ou un anneau sur une plaque d'acier. La dureté des grains est si considérable, que quand les coups sont assez forts, ils s'enfoncent dans l'acier et y demeurent retenus. On les brise ainsi autant que possible; et ensuite on les réduit en une poudre assez fine pour qu'elle puisse s'étaler sur la main comme du graphite. Après qu'on a brisé les morceaux, la pulvérisation s'exécute avec assez de facilité. Il ne faut pas ménager le broiement, parce que la poudre fine se décompose avec promptitude, tandis qu'une autre plus grossière n'est attaquée que faiblement. On fait bouillir cette poudre avec de l'acide hydrochlorique, qui dissout le fer avec effervescence ; on décante la dissolution de fer, et on lave bien la poudre; puis on la mêle avec une quantité égale ou un peu inférieure à la sienne de nitrate potassique qui vienne d'être fondu et qui par conséquent soit exempt d'eau. On introduit le mélange dans une petite cornue de porcelaine, garnie d'un récipient tubulé, d'où part un tube de dégagement qui va se rendre dans un flacon contenant de l'ammoniaque étendue. On chauffe la cornue, d'abord très-doucement, et en veillant à ce que le dégagement de gaz ne soit pas trop violent, parce qu'autrement la masse pourrait bien sortir de la cornue. Vers la fin, on augmente la chaleur, et on la pousse jusqu'au rouge blanc plein. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz, on laisse refroidir la cornue. On traite ce qu'elle contient avec de l'eau froide, et l'on met la dissolution dans un flacon bouché à l'émeri; là on la mêle avec beaucoup d'acide hydrochlorique et d'acide nitrique, de manière qu'elle devienne fortement acide. Elle exhale alors une très-forte odeur d'osmium. La portion claire de cette liqueur est introduite dans une cornue et distillée; on a soin de bien luter les joints et de rafraîchir assidument le récipient. La portion non dissoute est également mêlée avec de l'acide hydrochlorique et de l'acide nitrique, et distillée dans une cornue à

part; le produit contient aussi de l'osmium, et ce qui reste dans la cornue, de l'iridium, avec une certaine quantité d'osmium.

Il faut ici séparer la portion claire de ce qui n'est point dissous, afin d'empêcher que la liqueur n'éclabousse en bouillant, ce qui pourrait aisément chasser un peu de la dissolution d'iridium dans le récipient. On ne doit pas filtrer la dissolution alcaline à travers du papier, parce que ce corps lui ferait subir une désoxigénation partielle; le papier serait coloré en vert par de l'oxide irideux, et la liqueur aurait une peine extrême à le traverser. On met l'acide nitrique en excès, afin qu'il détruise les chlorures doubles d'osmium, et qu'il transforme ce métal en acide osmique volatil.

Ce qui reste dans les deux cornues, après la distillation, est filtré, mêlé avec du chlorure potassique, et desséché pour dégager l'excès des acides hydrochlorique et nitrique. On mêle exactement la masse saline sèche avec du carbonate sodique, on chauffe le tout dans une cornue, de la même manière que précédemment, et on recueille l'oxide d'osmium qui peut se dégager; puis on dissout le sel dans de l'eau, qui laisse l'oxide iridique. Quelquefois il contient un peu de rhodium, qu'on extrait ensuite par la fusion avec du bisulfate potassique, en suivant la marche qui a été tracée plus haut, p. 155.

Après toutes ces opérations, l'iridium retient cependant encore une certaine quantité d'osmium, qui y adhère avec beaucoup d'opiniâtreté. On peut l'en séparer en réduisant les deux métaux avec du gaz hydrogène, à une chaleur très-douce, et les tenant ensuite au rouge obscur à l'air libre, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus d'odeur d'acide osmique. Il faut dans ce cas réduire et oxider l'iridium à plusieurs reprises successives, si l'on veut le débarrasser entièrement de l'osmium, ce à quoi on ne parvient néanmoins qu'avec beaucoup de difficulté et de

lenteur. Lorsqu'on chauffe l'iridium trop fortement, jusqu'au rouge blanc, les deux métaux se réunissent de nouveau l'un avec l'autre, ils se resserrent sur eux-mêmes, et l'osmium cesse de brûler.

On détermine le poids de l'iridium après la réduction avec le gaz hydrogène. Quant à l'osmium, on le sépare de toutes les dissolutions qui en contiennent, et que l'on réunit ensemble, en suivant la marche qui a été indiquée précédemment. La petite quantité de ce métal dont l'oxide s'est volatilisé pendant qu'on faisait rougir l'iridium, se trouve d'après la différence qui existe entre le poids de l'oxide iridique contenant un peu d'osmium après la première réduction avec le gaz hydrogène, et celui du même oxide après la dernière calcination et la dernière réduction avec le gaz hydrogène.

Dans ce qui reste après que les minerais de platine ont été traités par l'eau régale, indépendamment des paillettes cristallines, brillantes et argentines, d'osmiure d'iridium, qui se rencontrent dans quelques minerais de platine de l'Oural, on trouve encore, d'après Berzelius, une multitude de grains arrondis, à surface inégale, qui sont moins riches en osmium que l'osmiure d'iridium cristallin. En analysant ces grains, on reconnaît qu'outre de l'osmium et de l'iridium, ils contiennent plusieurs substances, qui n'y sont à la vérité que mélangées, et n'en font pas partie essentielle, mais qui s'y trouvent mêlées de telle manière qu'on ne peut parvenir à les séparer par des moyens mécaniques. Ce sont de l'acide titanique, de l'acide silicique, de l'acide chromique, de l'oxide chromique, de la zircone et de l'oxide ferrique. Leur présence tient évidemment au chromure de fer, au titanure de fer et aux hyacintes, qu'il est impossible de distinguer à l'œil des grains de l'osmiure d'iridium, et qu'on n'en peut point non plus séparer par la lévigation.

Berzelius a proposé, pour analyser ces grains, une mé-

thode différente de celle dont on vient de lire la description. Après avoir fondu la masse avec du nitrate potassique, on la mêle avec de l'eau, de manière que tout ce qui est sel se dissolve dans ce menstrue. On verse le mélange dans une cornue tubulée, où on le laisse s'éclaircir. On décante alors la portion dissoute. Le résidu est traité par une nouvelle quantité d'eau, que l'on décante également lorsqu'elle est devenue claire. Les liqueurs décantées contiennent du sulfate, du chromate, du silicate, du sus-iridite et un peu d'osmiate potassiques. En les distillant dans une cornue avec de l'acide hydrochlorique, on obtient tout l'osmium qui s'y trouve. Quant aux moyens de déterminer quantitativement les autres substances qui existent dans la dissolution, il n'en pourra être question que par la suite, quand nous traiterons de ces substances.

On mêle ce qui est resté dans la cornue tubulée sans se dissoudre, avec de l'acide hydrochlorique, qui extrait toutes les portions encore solubles de ce résidu. On distille ensuite la liqueur au bain marie, et l'on continue à agir ainsi jusqu'à ce qu'une petite portion de ce liquide qu'on retire par la tubulure de la cornue n'exhale plus la moindre odeur d'osmium. Le produit de la distillation est une dissolution d'acide osmique dans de l'eau qui contient un peu de chlore. Le résidu dans la cornue, traité avec une petite quantité d'eau, donne une liqueur d'un vert plus ou moins foncé, dont la couleur verte est due à du chlorure chromeux. Lorsqu'ensuite on lave le résidu non dissous avec de l'alcool faible, on parvient à enlever tout le chlorure chromeux, et il reste sur le filtre du chlorure iridico-potassique. La liqueur verte et le liquide spiritueux se troublent tous deux quand on les chauffe, après les avoir étendus d'eau : il se précipite une poudre blanche, qui ressemble à de l'acide titanique, mais qui contient en même temps de l'acide silicique et de la zircone.

XXX. PLATINE.

Détermination du platine. — Un très-grand nombre de substances ont la propriété de précipiter le platine de sa dissolution à l'état métallique. Celle qu'il convient le mieux d'employer pour cela est le mercure ou la dissolution de nitrate mercureux. Le platine précipité contient du mercure ; on le lave et on le sèche, puis on le fait rougir fortement et on le pèse. La meilleure méthode pour déterminer quantitativement le platine de ses dissolutions est la suivante : On concentre la dissolution acide de ce métal, on y verse ensuite une dissolution très-concentrée de chlorure ammonique, et on y ajoute assez d'alcool pour que le chlorure platinico-ammonique qui a été produit se précipite. On lave ce sel avec de l'alcool faible auquel on a ajouté un peu de dissolution de chlorure ammonique. Il n'est pas facile de déterminer la quantité du platine d'après le poids du précipité, parce que celui-ci peut contenir un excès de chlorure ammonique. C'est pourquoi on le fait rougir, opération après laquelle il reste du platine métallique, à l'état poreux, dont on détermine le poids. Cependant il faut agir avec beaucoup de circonspection lorsqu'on calcine le sel dans des analyses quantitatives, parce qu'il peut arriver que les vapeurs qui se dégagent entraînent mécaniquement avec elles un peu de platine très-divisé. Le mieux est d'exécuter cette calcination dans une petite cornue tarée, dont on tire le col à la lampe, après y avoir introduit le sel double et avoir déterminé par une seconde pesée quelle est la quantité de ce dernier sur laquelle on va opérer. Il ne faut néanmoins pas trop effiler le col, parce que le chlorure ammonique qui se sublime pourrait l'obstruer, ce qui serait la cause d'une explosion. En chauffant la cornue, on n'emploie d'abord qu'une faible chaleur, qu'on n'augmente

que peu à peu, et qu'on pousse par degrés jusqu'au rouge. Il faut avoir soin, tandis que la cornue est rouge, de débarrasser autant que possible son col, au moyen d'une petite lampe à esprit de vin, du chlorure ammonique qui s'y accumule. Après le refroidissement, on coupe le col, on le lave avec de l'eau, on le fait sécher, et on le pèse avec la cornue.

Le chlorure potassique précipite le platine plus complètement encore que ne le fait le chlorure ammonique. A la dissolution concentrée de platine dans l'eau régale, on ajoute assez d'alcool fort pour que la liqueur contienne environ soixante pour cent de son volume d'alcool; puis on y verse une dissolution aqueuse concentrée de chlorure potassique. On lave le précipité avec de l'esprit de vin contenant à peu près soixante pour cent de son volume d'alcool, et auquel on a ajouté une petite quantité d'une dissolution aqueuse concentrée de chlorure potassique. Ce précipité est plus facile à calciner sans perte; la calcination le convertit en un mélange de platine métallique et de chlorure potassique. On traite la masse rougie avec de l'eau, qui extrait le chlorure potassique, en laissant le platine; on fait rougir celui-ci, et on le pèse.

La réduction peut se faire aussi, et mieux encore, par le moyen du gaz hydrogène, dans un appareil semblable à celui dont on se sert pour opérer la réduction du chlorure rhodico-potassique (p. 158.)

Manière de séparer le platine de plusieurs autres métaux. — En traitant convenablement l'oxide ou plutôt le chlorure platinique par le chlorure ammonique ou par le chlorure potassique, on parvient à le séparer d'un très-grand nombre de métaux dissous, particulièrement de tous ceux dont les chlorures sont solubles dans de l'alcool faible, comme, par exemple, le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, le mercure, etc. Quoiqu'il se précipite bien un peu d'une autre combinaison métallique avec la combinaison de platine, cette petite quantité peut aisément être

séparée du platine réduit, en faisant digérer ce dernier, après l'avoir fait rougir, avec de l'acide nitrique ou avec de l'acide hydrochlorique, acides qui ne l'attaquent ni l'un ni l'autre, quand ils ne sont pas réunis ensemble. Ainsi, par exemple, s'il s'était précipité un peu de chlorure de plomb avec la combinaison de platine, on pourrait la séparer du platine réduit soit au moyen de l'eau seulement, soit par la digestion avec de l'acide hydrochlorique étendu, s'il y en avait déjà une partie qui se fût convertie en oxide plombique. Lorsque, pour séparer le platine de ces métaux, on l'a précipité par du chlorure potassique, on le lave, en suivant la méthode qui a été tracée précédemment, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne précipite plus par le sulfhydrate ammonique.

Le gaz sulfide hydrique précipite le platine de ses dissolutions acides à l'état de sulfure; mais ce dernier s'oxide très-aisément à l'air. On pourrait cependant avoir recours à ce moyen pour séparer le platine d'oxides métalliques qui ne sont pas susceptibles d'être précipités d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique. Lorsqu'on rend une dissolution de platine neutre ou alcaline, en y ajoutant de la soude, et qu'on y verse ensuite un excès de sulfhydrate ammonique, le sulfure de platine produit se dissout dans l'excès du réactif. On pourrait employer cette méthode pour le séparer de métaux dont les sulfures sont insolubles dans un excès de sulfhydrate ammonique. Cependant il vaut mieux, dans tous les cas, précipiter le platine à l'état de chlorure platinico-potassique ou platinico-ammonique, et le séparer ainsi d'autres oxides tenus en dissolution avec lui.

Au reste, quand du platine se présente combiné à l'état métallique avec quelques uns des autres métaux dont il a déjà été parlé jusqu'ici, la méthode analytique le plus simple consisterait à traiter la combinaison par l'acide nitrique, qui oxiderait et dissoudrait tous les métaux, sans at-

taquer le platine. Cependant il faut remarquer à cette occasion que quand le platine est combiné avec d'autres métaux, il lui arrive très-souvent de se dissoudre en même temps qu'eux dans l'acide nitrique. Ainsi, par exemple, le platine et l'argent ne pouvent être séparés l'un de l'autre par l'acide nitrique, attendu que le premier se dissout en partie dans l'acide avec l'autre.

Manière de séparer le platine de l'osmium, de l'iridium, du palladium, du rhodium, du cuivre et du fer. Analyse des minerais de platine qui existent dans la nature. — La séparation du platine et les métaux qui l'accompagnent dans ses minerais est hérissée de grandes difficultés, qu'il était réservé à Berzelius de lever. La méthode que ce chimiste prescrit pour analyser les minerais de platine est la suivante.

On commence par faire le triage des grains du minerai qui diffèrent des autres par leur aspect, et on examine ensuite si quelques uns d'entre eux sont attirables à l'aimant. Outre les petites paillettes de fer natif, que Osann y a découvertes, le sable platinifère contient souvent des combinaisons de fer et de platine, tous deux à l'état métallique, qui non-seulement sont attirées par l'aimant, mais même jouissent de la polarité. Ces grains ont une autre composition que ceux qui ne sont point magnétiques. On les extrait par le moyen du barreau aimanté, et on en détermine la quantité relative.

Ensuite on traite l'échantillon avec de l'acide hydrochlorique étendu. Le but de cet essai est d'enlever la croûte d'oxide ferrique qui couvre souvent les grains, et de dissoudre le fer métallique. Cela fait, on détermine la quantité du fer qui a été trouvé de cette manière dans l'échantillon.

Il ne faut pas faire rougir ce dernier sans l'avoir préalablement pesé, car ordinairement il se couvre, pendant l'opération, d'une pellicule d'oxide ferrique, qui augmente

son poids. Il suffit de le sécher sur un bain de sable chaud.

Le plan de l'analyse proprement dite devrait varier suivant la quantité et la nature des principes constituans du minerai de platine; mais il reste le même pour tous ceux qu'on connaît jusqu'à présent, tant ceux qui proviennent d'Asie, que ceux qui arrivent d'Amérique, parce que tous contiennent les mêmes substances, seulement dans des proportions un peu différentes. Ces substances, rangées suivant l'ordre de leur quantité relative, sont du platine, du fer, de l'iridium, du cuivre, du rhodium, du palladium et de l'osmium. L'iridium et l'osmium existent dans les minerais de platine sous deux états différens, soit réellement alliés avec les autres métaux, soit seulement engagés dans leur masse, sous la forme de petites particules d'osmiure d'iridium. Dans le premier cas, ils se dissolvent avec le platine; dans le second, ils restent sans se dissoudre, sous la forme de petites paillettes blanches et brillantes, qui sont si délicates et si légères, qu'on peut les étaler sur la peau. Lorsqu'il reste des grains plus gros d'osmiure d'iridium, c'est une preuve que le triage n'a pas été bien fait. Il peut quelquefois être important d'en déterminer la quantité relative; le meilleur moyen d'y parvenir est de dissoudre le reste.

On ne doit pas prendre une trop grande quantité de l'échantillon; cinq grammes sont déjà trop, et Berzelius regarde la quantité de deux grammes comme étant celle sur laquelle on opère avec le plus de commodité. Cependant, lorsqu'il s'agit de déterminer avec toute l'exactitude possible la proportion d'une substance qui n'existe qu'en très-petite quantité dans le minerai, il faut dissoudre davantage de ce dernier, et alors négliger toutes les substances autres que celle à laquelle on attache un intérêt particulier.

Berzelius opère la dissolution du minerai pesé au moyen de l'eau régale, dans une petite cornue de verre munie

d'un récipient qu'on a soin de rafraîchir. L'acide qui distille pendant la dissolution, est jaune. Cette couleur ne provient pas seulement du chlore; elle tient aussi à des parties constituantes de la dissolution qui, pendant l'effervescence, ont été soulevées sous la forme d'un nuage peu épais, et que le dégagement de gaz oxide nitrique empêche de retomber dans la cornue. On trouve jusqu'à des paillettes d'osmiure d'iridium qui ont passé de cette manière dans le récipient. On distille l'acide jusqu'à ce que la liqueur ait acquis la consistance d'un sirop et qu'elle se fige par le refroidissement. On dissout la masse saline dans la plus petite quantité d'eau possible, et on décante la dissolution avec beaucoup de précaution. On reverse l'acide qui a passé à la distillation sur le résidu non dissous, et on distille de nouveau. Ce qui n'avait pas été dissous la première fois, se dissout ordinairement celle-ci. On concentre également la liqueur jusqu'en consistance sirupeuse. Lorsque le produit de la distillation n'est pas incolore, il faut le soumettre à une nouvelle distillation. Il contient ordinairement de l'acide osmique, dont un peu se perd en redistillant; mais cette quantité est en général très-faible.

Le produit incolore est étendu d'eau et saturé, soit avec de l'ammoniaque, soit avec de l'hydrate calcique, si l'on trouve l'alcali volatil trop dispendieux; cependant il faut que l'acide reste un peu en excès. Cette saturation a pour but d'empêcher le gaz sulfide hydrique, avec lequel on précipite ensuite la liqueur, d'être décomposé par l'influence de l'acide. La précipitation doit être opérée dans un flacon qu'on puisse boucher et que la liqueur remplisse presque entièrement. Dès que la liqueur contient du gaz sulfide hydrique libre, on bouche le flacon, et on la laisse reposer, afin qu'elle s'éclaircisse, ce qui exige quelquefois un ou deux jours. On enlève la partie claire avec une pipette, on réunit le sulfure d'os-

mium sur un filtre pesé, on le lave, on le fait sécher, et on le pèse. D'après la théorie, le sulfure d'osmium ainsi obtenu devrait contenir 60,6 pour cent de métal; mais on ne l'obtient point exempt de soufre ni d'humidité, et il s'oxide aussi un peu en séchant. Après quelques essais sur des quantités pesées, Berzelius a trouvé que le sulfure provenant de l'expérience qui vient d'être rapportée, contient 50 à 52 pour cent d'osmium ordinaire. Mais les quantités d'osmium sont ordinairement si faibles, qu'il importe peu pour l'analyse qu'on commette une erreur de quelques centièmes en calculant ce que la préparation contient de ce métal.

Relativement à la dissolution métallique, il arrive quelquefois qu'après qu'on a dissous la masse saline dans l'eau, la liqueur exhale l'odeur du chlore. Cet effet tient à la décomposition du chlorure palladique. Il faut alors faire digérer la dissolution jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu. S'il apparaissait un trouble, il serait dû à de l'oxide palladique, qu'il faudrait alors dissoudre. On passe la dissolution à travers un filtre pesé, sur lequel restent les parties qui n'ont point été dissoutes. Ce résidu consiste en grains d'osmiure d'iridium, en paillettes de la même combinaison dont il a déjà été parlé plus haut, en grains de sable, etc., qu'il a été impossible de trier avant l'analyse. Quelquefois on obtient en outre une poudre noire, semblable à du charbon, qui tend à traverser le papier du filtre pendant le lavage. C'est de l'oxide iridique. On l'observe principalement lorsque l'eau régale contient trop d'acide nitrique : car alors, quand la dissolution saline se concentre, l'iridium s'oxide aux dépens de ce dernier acide, et du chlore se dégage. De là résulte un inconvénient auquel il est difficile de parer, c'est qu'on ne peut pas séparer l'iridium de l'osmiure d'iridium, parce que les deux métaux sont insolubles dans toutes les liqueurs. Par conséquent, il faut, dès l'origine, prendre toutes

les précautions nécessaires pour prévenir cet inconvénient.

La dissolution filtrée est mêlée avec le double de son volume d'alcool à 0,833, ce qui fait qu'elle contient environ 60 pour cent de son volume d'alcool. On y ajoute alors une dissolution aqueuse concentrée de chlorure potassique, jusqu'à ce que celle-ci n'y fasse plus naître de précipité. Le précipité est composé de chlorures platinico-potassique et iridico-potassique, contenant du chlorure rhodico-potassique et un peu de chlorure palladico-potassique, qui se précipitent à peu près de la même manière, comme aussi tous les cristaux entraînent avec eux un peu d'eau-mère. Le précipité est d'un beau jaune citrin, lorsqu'il ne s'y trouve pas d'iridium; dans le cas contraire, il offre toutes les nuances de rouge, depuis le jaune foncé jusqu'au rouge de cinabre. On le réunit sur un filtre, et on le lave avec de l'esprit à 60 pour cent d'alcool, auquel on a ajouté une petite quantité de dissolution concentrée de chlorure potassique. On continue le lavage jusqu'à ce que la liqueur qui passe à travers le filtre ne précipite plus par le gaz sulfide hydrique.

Les opérations analytiques se partagent alors en deux séries: A, traitement du précipité lavé; B, traitement du liquide alcoolique.

A. Le sel double, après qu'on l'a lavé, est séché et mêlé très-exactement avec un poids égal au sien de carbonate sodique. On brûle le filtre, avec ce qu'on ne peut point en détacher, et après avoir mêlé la cendre avec un peu de carbonate sodique, on l'ajoute au reste. Le tout est mis dans un creuset de porcelaine et chauffé très-doucement, jusqu'à ce que la masse soit devenue noire dans toute son épaisseur. Lorsqu'on exécute cette opération dans un creuset en platine, on court le risque, ce qui arrive très-aisément, que, par l'action de l'alcali, la masse du creuset produise du chlorure platineux avec le chlorure

platinique, d'où résulte dans l'analyse un excès inattendu.

Soumis à ce traitement, les sels doubles de l'alcali se décomposent, et le platine, dont l'oxigène est entraîné avec l'acide carbonique, se réduit, tandis que le rhodium et l'iridium restent oxidés, dans un état qui permet d'en séparer le platine par voie de dissolution. Lorsqu'au lieu de chlorure potassique, on emploie, ce qui arrive souvent, du chlorure ammonique pour opérer la précipitation, il arrive qu'en chauffant le précipité dans un creuset, le rhodium et l'iridium se réduisent en même temps que le platine, et qu'ensuite ils se redissolvent lorsqu'on vient à traiter le tout par l'eau régale.

La masse saline échauffée est lavée avec de l'eau. Lorsqu'on a enlevé de cette manière la plus grande partie du sel, on ajoute de l'acide hydrochlorique étendu, pour extraire des oxides d'iridium et de rhodium l'alcali qu'ils contiennent; après quoi, on lave ces oxides, on les sèche et on les fait rougir. On peut brûler le filtre et en déduire la cendre; mais il faut avoir soin de le brûler à part, afin que les oxides ne soient point réduits par les gaz combustibles qui se dégagent du papier. On pèse ensuite la masse.

Cela fait, on la fond dans un creuset de platine, en suivant la marche que j'ai indiquée à l'article du *rhodium* (p. 155), après l'avoir mêlée avec cinq à six fois son poids de bisulfate potassique. On répète cette opération plusieurs fois de suite, et jusqu'à ce que le flux cesse de se colorer.

La quantité du rhodium peut être déterminée de deux manières différentes. On lave le platine non dissous, on le fait rougir, et on le pèse, ce qui indique, par la perte survenue, la quantité de l'oxide rhodique dissous, dans lequel il entre 71 pour cent de métal; ou bien, on mêle la dissolution du sursel qui contient le rhodium avec du carbonate sodique en excès, on dessèche la liqueur, et on

fait rougir le sel dans un creuset de platine. Après qu'on a dissous ce sel dans de l'eau, il reste l'oxide rhodique, qu'on réunit sur un filtre, qu'on lave, qu'on brûle avec le filtre, et qu'on réduit par le gaz hydrogène. On pèse ensuite le métal ainsi obtenu. Le mieux est d'employer les deux méthodes. Le rhodium que l'on obtient de cette manière contient quelquefois du palladium. On extrait ce dernier au moyen de l'eau régale, et après avoir neutralisé la dissolution, on la précipite par le cyanure mercurique. Le poids du palladium obtenu est défalqué de celui du rhodium.

Après que le rhodium a été extrait, on traite la masse métallique par de l'eau régale fort étendue, avec laquelle on la laisse digérer, et qui lui enlève du platine pur. La dissolution a une couleur très-foncée, due à de l'oxide d'iridium qu'elle tient en suspension; mais lorsqu'elle s'est éclaircie, elle a une couleur jaune pure. On la décante alors; puis on verse sur le résidu de l'eau régale concentrée à laquelle on a ajouté du chlorure sodique, et on évapore la liqueur jusqu'à siccité. L'addition du chlorure sodique a pour but d'empêcher qu'il se produise du chlorure platineux. Un peu d'iridium se dissout dans cet acide plus concentré; mais si on n'employait pas ce dernier, une quantité notable de platine resterait dans l'iridium. En dissolvant la masse desséchée, l'oxide d'iridium reste. Lorsqu'on le lave avec de l'eau pure, celle-ci l'entraîne presque toujours avec elle à travers le filtre; c'est pourquoi on doit, pour le séparer de la dissolution de platine, le laver avec une faible solution de chlorure sodique, et ensuite enlever cette dernière avec une faible solution de chlorure ammonique, dont on dissipe ce qui peut y rester adhérent, en le faisant rougir. Le résidu lavé est brûlé avec le filtre, réduit par le gaz hydrogène et pesé. La dissolution de sel sodique contenant de l'iridium, est mêlée avec du carbonate sodique, desséchée et

rougie. On obtient ainsi un mélange de platine et d'oxide d'iridium, qu'on débarrasse du sel en le lavant, et qu'on traite ensuite par de l'eau régale, après l'action de laquelle l'oxide d'iridium reste. L'ammoniaque précipite encore de la dissolution une trace d'oxide d'iridium brun, qui n'est cependant pas parfaitement exempt de platine. On réduit l'oxide d'iridium, et l'on additionne la quantité du métal avec celle qu'on a déjà obtenue. Pour avoir maintenant le poids du platine, il faut, du poids commun du platine et des oxides de rhodium et d'iridium, déduire celui de l'oxide rhodique. Ensuite on ajoute à l'iridium métallique qu'on a obtenu, 12 pour cent de son poids, afin d'avoir le poids de l'oxide d'iridium, que l'on défalque alors du poids encore restant du platine. Réduire le platine de ses dissolutions, et en déterminer le poids, ne ferait qu'allonger les opérations, sans rendre le résultat plus exact.

B. *Traitement de la liqueur alcoolique.* On verse cette liqueur dans un flacon bouché à l'émeri, et on y fait passer du gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. On bouche alors le flacon, et on le laisse tranquille pendant douze heures, dans un endroit chaud; ce laps de temps écoulé, tous les sulfures métalliques sont précipités. Quelquefois alors la liqueur a une couleur rouge, due soit à du rhodium, soit à du chlorure susiridique. On la filtre, et on évapore l'alcool, opération pendant laquelle il se dépose encore du sulfure métallique, qu'on ajoute à celui qui a déjà été obtenu. Ce mélange de sulfures contient des sulfures d'iridium, de rhodium, de palladium et de cuivre, tandis qu'il y a dans la liqueur filtrée du fer, un peu d'iridium et de rhodium, avec une trace de manganèse. Pendant l'évaporation de l'alcool, il se dépose dans le vase un sulfure métallique en quelque sorte gras et de mauvaise odeur, qu'on ne peut point entraîner par le lavage. Après avoir bien égoutté la dissolution, on verse dans la capsule un peu d'ammoniaque,

qui le dissout. La dissolution est mise alors dans un creuset de platine, et évaporée jusqu'à siccité; puis on pose les sulfures métalliques humides sur le résidu, et l'on grille le tout dans le creuset, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'acide sulfureux. Quand le grillage est terminé, on verse sur la masse de l'acide hydrochlorique concentré, qui se colore en vert, ou en vert jaunâtre, parce qu'il dissout du soussulfate cuivrique et du soussulfate palladique. De l'oxide rhodique et de l'oxide iridique, avec un peu de platine, restent sans se dissoudre.

La dissolution dans l'acide hydrochlorique est mêlée avec du chlorure potassique et de l'acide nitrique, puis évaporée jusqu'à siccité : on obtient par là une masse saline, de couleur foncée, qui contient du chlorure potassique, du chlorure cuivrico-potassique, et du chlorure palladico-potassique. Les deux premiers de ces sels, qui se dissolvent dans l'alcool à 0,833, sont extraits par le moyen de ce menstrue; quant au sel palladique, que l'alcool à 0,833 ne dissout pas, on le réunit sur un filtre pesé, et on le lave avec de l'alcool. Il contient 28,84 pour cent de palladium. On peut aussi dissoudre la masse saline dans de l'eau bouillante, précipiter la dissolution par le cyanure mercurique, et déterminer ainsi le palladium qu'elle contient : mais cette méthode est plus compliquée. Elle mérite cependant la préférence, lorsqu'on a trop de chlorure potassique à extraire par l'alcool.

La dissolution spiritueuse du sel cuivrique contient une trace de palladium, qu'on ne peut cependant pas négliger tout-à-fait. On évapore cette dissolution, pour dissiper l'alcool, et l'on précipite le cuivre, soit par la solution de potasse pure, soit, après avoir ajouté de l'acide sulfurique, par du fer. Si l'on veut extraire le palladium de ce cuivre, on le dissout dans de l'acide nitrique, on neutralise la dissolution, et on la mêle avec du cyanure mercurique, ce qui fait naître quelquefois un précipité

extrêmement faible de cyanure de palladium, contenant du cuivre, qu'on recueille sur un filtre, qu'on brûle avec le filtre, et dont on détermine ainsi le poids. Ordinairement la quantité en est si peu considérable qu'on ne peut point le peser.

Avant que Berzelius connût le chlorure palladico-potassique, il avait essayé de précipiter le palladium par le cyanure mercurique; mais il trouva qu'en procédant de cette manière, une dissolution de palladium contenant du cuivre donnait un précipité verdâtre, qui prenait une teinte foncée par la dessiccation, et qui contenait du cuivre. Il ne put trouver d'autre moyen, pour sortir d'embarras, que de combiner les métaux avec de l'acide sulfurique, de dessécher la dissolution, et de faire rougir doucement le résidu pendant quelques instans, ce qui convertit le sel palladique en soussel insoluble dans l'eau. Mais cette opération exige beaucoup de circonspection, tant parce qu'une trop forte chaleur décomposerait le sel cuivrique, que parce qu'une chaleur trop faible laisserait le sel palladique sans le décomposer.

Les sulfures métalliques grillés, que l'acide hydrochlorique n'a point dissous, sont fondus avec du bisulfate potassique, jusqu'à ce que le flux cesse de se colorer. Ils contiennent beaucoup plus de rhodium que le chlorure platinico-potassique précipité au commencement de l'analyse, et on procède à leur égard ainsi qu'il a été prescrit en parlant de ce dernier, même en ce qui concerne un petit résidu de palladium qu'il est ordinaire de rencontrer dans ce cas. La masse épuisée par le bisulfate potassique est traitée par l'eau régale, qui dissout un peu de platine, et laisse de l'oxide d'iridium.

La liqueur bouillie, de laquelle les sulfures métalliques ont été précipités, ne contient que du fer à l'état de chlorure ferreux, une petite quantité d'iridium et de rhodium, et une trace de manganèse. On verse dessus une suffisante

quantité d'acide nitrique, et on fait bouillir le tout jusqu'à complète oxidation du fer; après quoi on précipite l'oxide ferrique par l'ammoniaque, on le lave, on le fait rougir et on le pèse. Cet oxide ferrique contient de l'iridium et du rhodium, tous deux dans un état qui leur permet de se dissoudre avec l'oxide ferrique dans l'acide hydrochlorique. En opérant cette dissolution, on obtient un peu d'acide silicique, provenant de la décomposition d'un minéral silicifère dont le minérai de platine contient quelques grains; mais cet acide est ordinairement en trop petite quantité pour qu'on doive le faire entrer en ligne de compte. L'oxide ferrique est réduit par le gaz hydrogène, et le métal dissous dans de l'acide hydrochlorique, qu'on fait chauffer sur la fin. Il reste alors une faible quantité d'une poudre noire insoluble. Cette poudre contient les métaux dans un état que l'on ne connaît pas bien encore, parce qu'il suffit d'une chaleur extrêmement peu élevée pour que la masse décrépite avec dégagement de lumière. Dans un vase clos, elle donne beaucoup d'eau, mais sans produire aucun phénomène d'ignition. Après l'avoir rougie à l'air libre, on la pèse, et elle se trouve alors au même degré d'oxidation que dans l'oxide ferrique. On déduit alors son poids de celui de l'oxide ferrique, et, d'après le poids définitif de ce dernier, on calcule celui du fer.

La liqueur précipitée par l'ammoniaque contient encore de l'iridium et du rhodium. Après y avoir ajouté une suffisante quantité de carbonate sodique pour décomposer les sels ammoniques, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il rougisse légèrement; puis on dissout le sel dans de l'eau, qui laisse les oxides métalliques. Si l'on chauffe le résidu avec trop de force, la liqueur saline devient jaune, et elle tient alors en dissolution une petite quantité des oxides. Cependant on peut parer à cet inconvénient en n'employant qu'une

chaleur modérée. La quantité de manganèse qui existe dans les oxides métalliques s'élève à peine au-dessus de ce qu'il en faut pour faire reconnaître ce métal, et lorsqu'on opère sur un échantillon de deux grammes, elle est tout-à-fait impondérable. On l'extrait des oxides lavés en les traitant par l'acide hydrochlorique.

Pour éviter de multiplier les petites opérations, Berzelius met en réserve les oxides de rhodium et d'iridium qu'on obtient de l'oxide ferrique et de la masse saline, jusqu'au moment de traiter les sulfures métalliques par le bisulfate potassique, les ajoute alors à ces sulfures, et les analyse avec eux.

XXXI. OR.

Détermination de l'or et de l'oxide aurique. — Pour déterminer quantitativement l'or dans ses dissolutions, on le réduit. Diverses méthodes peuvent également bien conduire à ce but. On emploie, pour opérer la réduction, la dissolution d'un oxisel ferreux, ou celle du chlorure ferreux. Ordinairement on fait choix d'une dissolution de sulfate ferreux. Elle précipite l'or de ses dissolutions, sous la forme d'une poudre fine et brune. Lorsque la dissolution ne contient que du chlorure aurique, il faut y ajouter en outre de l'acide hydrochlorique, afin que l'oxide ferrique produit par l'action prolongée de l'air atmosphérique sur la dissolution ferreuse, ne se précipite point avec l'or réduit, mais reste dissous dans l'acide libre. La dissolution ferreuse réduit complètement l'or; cependant il est bon, après l'avoir versée dans celle de ce dernier, de laisser le tout en repos pendant quelque temps, dans un lieu médiocrement échauffé. On réunit ensuite l'or réduit sur un filtre, on le fait rougir faiblement, et on le pèse; la calcination peut avoir lieu dans un creuset de platine.

Lorsque la dissolution d'or contient encore de l'acide nitrique, ce qui a lieu ordinairement, parce qu'on a coutume de dissoudre l'or et beaucoup de ses alliages dans l'eau régale, il faut agir avec plus de circonspection en opérant la réduction du métal, car il pourrait se faire que l'eau régale, contenue dans la dissolution, redissolvît une petite quantité de l'or réduit. Dans ce cas, il est bon, avant d'ajouter le sulfate ferreux, d'évaporer la liqueur presque jusqu'à siccité, ou plutôt jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit dissipé et qu'il commence à se dégager du chlore. On peut aussi verser peu à peu de l'acide hydrochlorique dans la liqueur, pendant qu'on la concentre en la faisant chauffer long-temps; de cette manière, l'acide nitrique se trouve également détruit, parce que du chlore est mis en liberté. Cependant cette méthode de décomposer l'acide nitrique exige un laps de temps beaucoup plus long. On étend ensuite d'eau la dissolution, et l'on y ajoute une suffisante quantité de sulfate ferreux. Si l'on a évaporé la liqueur jusqu'à siccité, il faut, outre de l'eau, ajouter aussi de l'acide hydrochlorique libre au résidu sec. Si de l'or s'était déjà séparé de la liqueur, pendant qu'on l'évaporait, et avant qu'on y versât la dissolution du sulfate ferreux, il ne résulterait de là aucun inconvénient; ce cas a toujours lieu quand on pousse l'évaporation jusqu'à ce qu'il commence à se dégager du chlore et qu'il se forme du chlorure aureux.

L'or peut être réduit de ses dissolutions, en ajoutant à celles-ci une dissolution de nitrate mercureux. Cependant cette méthode ne vaut pas la précédente. Il faut alors que la dissolution ne contienne pas trop d'acide nitrique, et l'on doit calciner fortement le précipité qui s'est produit, afin d'en chasser tout le mercure.

Dans beaucoup de circonstances, il y a de l'avantage à se servir de l'acide oxalique et des oxalates pour réduire l'or. Quand on emploie une dissolution d'acide oxalique,

l'or se réduit avec lenteur, mais complètement. Il faut laisser la dissolution d'or en digestion à chaud avec l'acide oxalique, pendant assez long-temps, depuis vingt-quatre jusqu'à quarante-huit heures. Tandis que la réduction du métal s'opère, un dégagement d'acide carbonique a lieu, ce qui fait qu'on doit veiller à ce qu'il ne se perde rien de la liqueur par l'effet de la projection. L'or réduit par ce procédé, est sous la forme de petites lamelles jaunes, qui, lorsqu'il y a peu de métal, s'appliquent aux parois du vase; il ne se précipite point sous celle de poudre, comme quand on emploie le sulfate ferreux pour en déterminer la réduction.

Si l'on veut se servir d'un oxalate pour opérer la réduction de l'or, on ne peut employer qu'un de ceux dont les bases forment, avec l'acide hydrochlorique, un chlorure métallique soluble dans l'eau, et sont susceptibles aussi, quand il existe de l'acide nitrique, de produire des sels solubles avec cet acide. Du reste, la dissolution doit contenir assez d'acide hydrochlorique libre pour pouvoir décomposer l'oxalate. Si la liqueur contient trop d'acide nitrique, il peut arriver, comme dans le cas où l'on emploie le sulfate ferreux pour effectuer la réduction, qu'un peu d'or réduit se redissolve dans l'eau régale; on doit donc la traiter ainsi que je l'ai dit plus haut, pour en chasser l'acide nitrique.

Beaucoup d'autres substances encore peuvent précipiter l'or à l'état métallique; cependant celles dont il vient d'être question paraissent mériter la préférence.

Lorsqu'une dissolution ne contient que de l'or, sans aucun autre métal, on pourrait l'évaporer jusqu'à siccité et faire rougir le résidu; il ne resterait que de l'or métallique, si du reste la liqueur ne contenait aucune substance capable de résister à l'action du feu. Cependant l'or est alors répandu sur toute la surface du vase, des parois duquel on a de la peine à le détacher, de sorte qu'il est

plus difficile à réunir que quand on l'a précipité par une substance apte à le réduire, telle que l'acide oxalique ou un oxisel ferreux.

Manière de séparer l'or et l'oxide aurique des autres métaux et oxides métalliques. — On emploie plusieurs méthodes quand on veut séparer l'or d'autres métaux. Si ce métal est contenu dans des dissolutions à l'état d'oxide ou de chlorure aurique, on peut l'y séparer d'un très-grand nombre de métaux, en rendant d'abord celles-ci acides par l'addition d'un peu d'acide hydrochlorique, et y versant ensuite une dissolution de sulfate ferreux ou d'acide oxalique. Les oxides de la plupart des métaux dont il a été parlé jusqu'ici, ne sont point précipités par ces réactifs. Dans la majorité des cas où il s'agit d'opérer des séparations de ce genre, l'acide oxalique est préférable au sulfate ferreux pour réduire l'or, parce qu'après avoir séparé le métal réduit en filtrant la liqueur, on éprouve plus de difficulté à déterminer les oxides des autres métaux, quand cette dernière tient une grande quantité de fer en dissolution, dont on est alors obligé de commencer par la débarrasser. Lorsqu'on fait choix de l'acide oxalique pour séparer l'or d'autres métaux avec lesquels il est dissous, on ne doit pas oublier d'ajouter à la dissolution une suffisante quantité d'acide hydrochlorique. Un très-grand nombre d'oxides métalliques forment, avec l'acide oxalique, des combinaisons insolubles ou fort peu solubles dans l'eau, mais qui se dissolvent dans l'acide hydrochlorique, pourvu qu'il n'y ait pas trop peu de ce dernier. Après avoir séparé la liqueur de l'or réduit, en la filtrant, on détermine les substances qui étaient combinées, soit avec l'or, soit avec l'oxide aurique, en ayant recours aux méthodes qui ont été indiquées précédemment. On peut, de cette manière, séparer l'or du cuivre, de l'urane, du bismuth, du cadmium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, ou de leurs oxides, ainsi que

des terres et des alcalis. Cette méthode ne saurait être mise en pratique lorsqu'on a de l'argent ou des quantités considérables de plomb à séparer de l'or, parce que les chlorures de ces métaux sont ou insolubles, ou très-peu solubles dans des liqueurs acides. On ne saurait conseiller non plus d'avoir recours à l'acide oxalique pour séparer l'or du platine qui l'accompagnerait dans des dissolutions, quoique ce dernier ne soit pas, comme l'or, susceptible d'être précipité à l'état métallique par l'acide oxalique.

On peut, à l'aide du gaz sulfide hydrique, précipiter complètement l'or d'une dissolution acide étendue, et ce moyen est utile pour le séparer de substances que le gaz sulfide hydrique n'a pas le pouvoir de précipiter de la liqueur acide. Il ne faut pas faire traverser au gaz la dissolution, tandis que celle-ci est chaude; on doit aussi se hâter de filtrer le sulfure d'or noir qui s'est produit, parce que, si on tardait beaucoup, le soufre de ce sulfure se convertirait en acide sulfurique, qui resterait dans la liqueur, tandis que de l'or métallique se séparerait. On fait rougir le sulfure d'or dans un creuset de platine, après l'avoir séché; le soufre se volatilise, et il reste l'or, dont on détermine le poids. Cette méthode peut servir à séparer l'or du nickel, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, des terres et des alcalis, qui l'accompagnent dans des dissolutions.

Comme le sulfure d'or est soluble dans un excès de sulfhydrate ammonique, on peut recourir à ce réactif pour séparer l'or, dans des dissolutions, non seulement des substances qui viennent d'être énumérées, mais encore de plusieurs métaux que le gaz sulfide hydrique précipite à l'état de sulfures métalliques de leurs dissolutions rendues acides, mais dont les sulfures ne sont point solubles dans le sulfhydrate ammonique, comme le cuivre, le bismuth, le cadmium, et aussi le plomb. A cet effet, après avoir

concentré la dissolution, si elle était trop étendue, on la sursature avec de l'ammoniaque, et l'on ajoute un assez grand excès de sulfhydrate ammonique au précipité qui se produit. On laisse le tout tranquille, dans le vase, qu'on a eu soin de couvrir, jusqu'à ce que le sulfure d'or qui a été formé, se soit complètement dissous. Les sulfures métalliques non dissous sont recueillis sur un filtre, et lavés avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. On précipite ensuite l'or de la dissolution, en sursaturant cette dernière avec de l'acide hydrochlorique étendu; on le fait sécher, puis rougir, et l'on détermine le poids de l'or métallique qui reste. Quant aux métaux des sulfures métalliques dissous dans le sulfhydrate ammonique, on les sépare à l'aide des méthodes qui ont été décrites précédemment.

Comme l'or n'est point dissous par les acides simples, on pourrait se servir de l'acide nitrique pur étendu, et, dans certains cas, de l'acide hydrochlorique, pour séparer ce métal d'autres avec lesquels il serait allié, puisque la plupart de ces derniers sont solubles dans l'acide nitrique, et que quelques uns d'entre eux le sont aussi dans l'acide hydrochlorique. Il ne faut pas se servir, pour opérer la dissolution, d'acide nitrique trop fort et bouillant, parce que l'acide nitreux qui se produit pourrait faire qu'une très-légère trace d'or se dissolvît. Cependant on ne doit pas perdre de vue, à cet égard, qu'il y a plusieurs métaux, tels que l'argent et le plomb, qui se dissolvent aisément dans l'acide nitrique, lorsqu'ils sont seuls ou alliés avec d'autres métaux, mais dont les alliages avec l'or sont difficilement attaqués par lui, surtout quand ils contiennent une grande quantité de ce dernier, et qu'on n'a pas soin de les prendre réduits en feuilles minces. Il vaut donc mieux, toutes les fois qu'on doit faire l'analyse quantitative d'un alliage aurifère, et que cet alliage ne contient pas beaucoup d'argent ou de plomb, le dissoudre dans de

l'eau régale, chasser l'acide nitrique de la dissolution, soit par l'acide hydrochlorique, soit par l'action de la chaleur, et ensuite précipiter l'or, opération pour laquelle, comme la remarque en a déjà été faite précédemment, l'acide oxalique est le réactif qui convient le mieux dans les cas de ce genre.

Manière de séparer l'or du platine. — L'or et le platine ne peuvent être séparés l'un de l'autre qu'en concentrant leur dissolution dans l'eau régale, y ajoutant assez d'alcool pour qu'elle contienne environ soixante pour cent de son volume de ce corps, et y versant ensuite une dissolution concentrée de chlorure ammonique, ou mieux, de chlorure potassique. On précipite ainsi du chlorure platinico-potassique, ou platinico-ammonique, tandis qu'un chlorure aurico-potassique ou ammonique reste en dissolution. Le précipité est lavé avec de l'alcool faible, auquel on ajoute une petite quantité d'une dissolution concentrée de chlorure ammonique, ou de chlorure potassique; puis on détermine la quantité de platine qu'il contient, en suivant la marche qui a été tracée précédemment (p. 169). Prenant alors la liqueur filtrée, on la chauffe doucement, pour volatiliser la plus grande partie de l'alcool, et on en précipite l'or par une dissolution de sulfate ferreux, ou mieux par l'acide oxalique.

L'iridium pourrait être séparé aussi de l'or par le même procédé.

Manière de séparer l'or de l'argent. — La séparation de ces deux métaux, qui est d'une grande importance sous le rapport technologique, peut être effectuée de plusieurs manières diverses. On l'exécute ordinairement en fondant avec un poids connu d'argent pour l'alliage dont on connaît à peu près la proportion des principes constituans, d'après l'essai qu'on en a fait avec la pierre de touche. La quantité d'argent contenue dans l'alliage, réunie à celle qu'on ajoute, doit être, dans la masse fondue, trois fois ou trois

fois et demie environ supérieure à celle de l'or. La fusion s'exécute sur une coupelle, dans un four à essai, après qu'on a ajouté à la masse trois ou quatre fois son poids de plomb pur, parce que la chaleur du fourneau à essai n'est point assez forte pour fondre complétement l'argent avec l'or. On coupelle ensuite le plomb, en ayant soin d'élever le moins qu'on peut la température, afin que l'oxide plombique qui se produit entraîne le moins possible d'or avec lui dans la masse de la coupelle. L'opération terminée, on réduit l'alliage d'or et d'argent en une lame mince, que l'on roule sur elle-même, qu'on fait rougir, qu'on pèse, et qu'on chauffe ensuite modérément, dans un matras, avec de l'acide nitrique pur et étendu. L'argent seul se dissout, et l'or reste. Quand l'acide ne dissout plus rien, on le décante, on verse de l'acide nitrique pur et plus fort sur le résidu, on fait bouillir le tout, on décante encore la liqueur, on lave le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et on réitère le lavage jusqu'à ce que l'eau ne donne plus de précipité de chlorure argentique quand on y ajoute un peu d'acide hydrochlorique. L'or qui reste a conservé la forme qu'avait l'alliage avant d'être soumis à l'action de l'acide nitrique ; on le fait rougir avec ménagement, afin de lui donner plus de solidité, et on le pèse. D'après la perte on connaît la quantité de l'argent.

Il est nécessaire dans cette expérience de n'opérer que sur une quantité très-faible d'alliage, et de n'en analyser qu'un demi-gramme environ, car lorsqu'on agit sur des quantités plus considérables, le résultat est moins exact.

Cette méthode, qu'on appelle *inquartation*, n'est employée que quand l'alliage qu'on examine contient une quantité d'or considérable proportionnellement à celle de l'argent. Il n'y a que ce cas, en effet, où l'argent ne puisse pas être séparé de l'or par l'acide nitrique seul. Lorsqu'au contraire la proportion de l'or est faible dans l'alliage,

et qu'elle ne s'élève qu'au tiers ou au quart de celle de l'argent, on peut, sans y ajouter d'argent, traiter cet alliage par l'acide nitrique pur, ainsi que je l'ai dit plus haut, après l'avoir aplati et réduit en lame.

Dans les analyses scientifiques on procède d'une autre manière pour déterminer la quantité de l'or et de l'argent dans un alliage. Si l'alliage contient très-peu d'argent, et que celui-ci ne s'y élève pas à plus de quinze pour cent environ, le mieux est de le réduire en lame, de le peser, de verser dessus de l'eau régale, et de chauffer le tout pendant long-temps. L'or se dissout complétement, et l'argent se transforme en chlorure argentique, dont une partie est bien dissoute par l'acide fort, mais se précipite en totalité lorsqu'on ajoute assez d'eau à la liqueur. Le chlorure argentique produit conserve la forme de l'alliage sur lequel on a opéré. On le divise soigneusement avec un tube de verre, on étend la liqueur d'une grande quantité d'eau, on la fait chauffer, et après que tout le chlorure argentique s'est déposé au fond, on le réunit sur un filtre, pour le peser. On évapore la liqueur filtrée jusqu'à ce que l'acide nitrique qu'elle contient soit dissipé; puis on précipite l'or par l'acide oxalique, et après l'avoir séparé par la filtration, on détermine les oxides dissous dans la liqueur dont les métaux pouvaient être combinés avec l'or et l'argent dans l'alliage. Ces métaux se bornent ordinairement à de petites quantités de cuivre et de fer, quand on analyse des alliages naturels.

Cette méthode ne peut cependant pas être employée avec avantage lorsque la quantité d'argent est plus considérable dans l'alliage, c'est-à-dire quand elle dépasse environ quinze pour cent. Vient-on à traiter un pareil alliage par l'eau régale, même après l'avoir réduit en lames minces, le chlorure argentique qui se produit enveloppe la portion non encore attaquée, et l'emprisonne si bien qu'elle la met complétement à l'abri de l'action de l'acide. Dans ce cas,

au lieu d'eau régale, il faut employer de l'acide nitrique pur; mais l'usage de cet acide ne convient que quand il s'agit d'analyser les alliages où la proportion de l'argent l'emporte de beaucoup sur celle de l'or, c'est-à-dire ceux dans lesquels ce dernier métal ne s'élève qu'à environ vingt pour cent. On aplatit alors la combinaison, sans rouler la lame sur elle-même; on la pèse, on verse dessus de l'acide nitrique, et quand l'acide a épuisé son action, qu'on doit aider du concours de la chaleur, on cherche à diviser l'or restant avec un tube de verre, afin de pouvoir être certain que tout l'argent a été dissous, tandis que dans les essais qui viennent d'être décrits, et dont le but n'a de rapport qu'aux arts, on s'attache, au contraire, à conserver l'or sous la forme de lame roulée, pour que sa pesée demande moins de temps. On réunit l'or divisé sur un filtre, on le lave bien, on le sèche, on le fait rougir, et on en détermine le poids. La prudence veut qu'on le dissolve dans de l'eau régale, afin de s'assurer que la dissolution est parfaitement exempte d'argent, et qu'elle ne donne pas de chlorure argentique après avoir été étendue d'eau.

A la dissolution qui a été séparée de l'or par la filtration on ajoute de l'acide hydrochlorique, afin d'en précipiter l'argent sous la forme de chlorure argentique. Après avoir recueilli celui-ci sur un filtre, on peut encore déterminer les oxides dissous dans la liqueur dont les métaux existaient dans l'alliage. Cependant si, en dissolvant l'or dans l'eau régale, on a acquis la conviction qu'il contient encore de l'argent, cette dissolution peut être mêlée avec la liqueur séparée de l'or par la filtration, ce qui précipite l'argent à l'état de chlorure argentique. On réunit celui-ci sur un filtre, on réduit l'or contenu dans la liqueur filtrée, et, somme totale, on procède de même que j'ai prescrit de le faire après que l'alliage a été traité par l'eau régale.

Cependant lorsque un alliage contient plus de quinze,

mais moins de quatre-vingts pour cent d'argent, ni l'une ni l'autre des méthodes qui ont été décrites précédemment ne peut être employée dans des analyses scientifiques. On ne saurait alors exécuter l'analyse comme on a coutume de le faire lorsqu'on examine un pareil alliage d'or et d'argent dans un but qui ne se rapporte qu'aux arts. La méthode décrite p. 188 donne des résultats qui ne sont satisfaisans qu'après avoir été obtenus par une main exercée, mais qui, hors ce cas, deviennent si souvent incertains, qu'on ne peut même quelquefois en faire usage dans les arts. Lorsqu'on veut analyser rigoureusement un alliage d'or qui contient entre quinze et quatre-vingts pour cent d'argent, il ne conviendrait pas de recourir à la méthode qui consiste à le fondre avec une quantité exactement pesée d'argent pur, et à traiter la masse fondue par l'acide nitrique pur. Il serait difficile de la mettre à exécution, en fondant l'alliage avec l'argent, dans un petit creuset et dans un fourneau, car lorsqu'on procède ainsi, les parois du creuset se chargent fort souvent de globules très-petits de la masse fondue, qu'on a de la peine à réunir complètement. On ne saurait non plus recourir à la lime pour débarrasser l'alliage fondu de toutes les traces de la masse du creuset, parce qu'il est absolument nécessaire de consacrer la totalité des métaux fondus ensemble à l'analyse, attendu que la fonte n'est point uniforme partout, et que sa composition varie dans ses diverses parties. La fusion ne réussit également pas bien, sans addition de plomb, sur une petite coupelle, dans le moufle d'un fourneau à essai, parce que la chaleur de celui-ci n'est point suffisante pour cela. Il est donc préférable d'employer un métal plus fusible que l'argent, pour dissoudre l'alliage, afin de pouvoir le traiter ensuite par l'acide nitrique seul. Celui qui convient le mieux est le plomb pur, qu'on peut se procurer en faisant rougir l'acétate plombique du commerce. D'après les expériences de mon frère, en fondant environ trois

parties de ce plomb avec une partie d'alliage d'or et d'argent, dans un petit creuset de porcelaine, sur une lampe à esprit de vin, on obtient un alliage que l'acide nitrique pur décompose complètement sans qu'il soit nécessaire de le laminer. On le traite par cet acide, jusqu'à ce qu'il reste de l'or pur, que, pour plus de sûreté, on doit redissoudre encore dans de l'eau régale, afin d'acquérir la conviction que la dissolution ne contient pas d'argent. On prend ensuite la liqueur séparée de l'or par la filtration, et on en précipite l'oxide argentique dissous à l'état de chlorure argentique. Quand on emploie de l'acide hydrochlorique étendu pour opérer cette précipitation, il peut arriver, si la liqueur n'est pas très-étendue, que du chlorure plombique se précipite avec le chlorure argentique; on peut à la vérité en débarrasser ce dernier par un lavage prolongé, mais la séparation n'a lieu qu'avec difficulté. Il est donc plus convenable d'employer, au lieu d'acide hydrochlorique, une dissolution de chlorure plombique, pour précipiter l'oxide argentique de la liqueur.

S'il s'est formé une petite quantité de chlorure argentique pendant la dissolution de l'or, on la recueille sur un filtre, après avoir convenablement étendu la liqueur avec de l'eau. On peut ensuite réunir sur le même filtre le chlorure argentique qu'on a précipité par le chlorure plombique de la liqueur séparée de l'or par la filtration. Comme la dissolution de l'or dans l'eau régale peut contenir une très-petite quantité de chlorure plombique, il est à propos, dans ce cas, après avoir chassé l'acide nitrique, de précipiter l'or, non par l'acide oxalique, mais par une dissolution ferreuse. Cependant, comme il n'est pas possible d'employer la dissolution de sulfate ferreux, attendu que l'or réduit pourrait se trouver alors mêlé avec du sulfate plombique, le mieux est de choisir une dissolution de chlorure ferreux pour opérer la réduction de l'or.

En faisant usage de cette méthode, il est difficile de déterminer les petites quantités de fer et de cuivre, ou d'autres métaux, qui peuvent être contenues dans un alliage naturel d'or ou d'argent. Lorsqu'on veut trouver exactement la quantité de ces métaux, il convient de soumettre une portion de l'alliage à une autre méthode analytique qui, à la vérité, ne fournit pas d'une manière très-exacte la quantité de l'argent, mais du moins permet de déterminer avec une précision suffisante celle des autres principes constituans. On réduit l'alliage en un lame très-mince, et on en prend un poids quelconque, que l'on traite par de l'eau régale. Lorsqu'il s'est formé une croûte de chlorure argentique sur la portion non encore attaquée de l'alliage, et que l'acide a cessé d'agir, même en chauffant fortement le tout, on décante la liqueur, on lave ce qui reste de la lame avec de l'eau, et on dissout par de l'ammoniaque la croûte de chlorure argentique qui adhère à sa surface. On ajoute la dissolution ammoniacale à la dissolution précédemment obtenue dans l'eau régale; ce qui, si cette dernière est acide, en précipite du chlorure argentique. Quant au reste de la lame d'alliage, on le traite de nouveau par l'eau régale, puis par l'ammoniaque, et l'on réitère ces deux opérations jusqu'à ce que tout l'alliage soit dissous. Après avoir réuni toutes les liqueurs, et les avoir étendues d'eau, on rassemble sur un filtre le chlorure argentique qui s'est formé, en ayant soin, toutefois, de se convaincre préalablement que la dissolution est acide. Prenant alors la liqueur filtrée, on en réduit l'or au moyen de l'acide oxalique, et après avoir séparé ce métal par la filtration, on détermine les petites quantités d'autres oxides métalliques qui peuvent exister encore dans la dissolution.

Cette méthode est très-compliquée; aussi ne doit-on y recourir que quand un alliage d'or ou d'argent contient d'autres métaux encore. Les quantités de chlorure et de

nitrate ammoniques qui se forment par le mélange des liqueurs, ne suffisent pas pour précipiter bien complètement le chlorure argentique; c'est pourquoi il est prudent de prendre une autre portion de l'alliage, et de l'analyser d'après la méthode qui a été décrite précédemment, en le faisant fondre avec du plomb, et traitant la masse fondue par l'acide nitrique.

Manière de séparer l'or du cuivre. — Dans une analyse qui intéresse plutôt les arts que la science, on détermine la quantité d'or que contient un alliage d'or et de cuivre, en pesant la combinaison, la fondant sur une coupelle, dans un four à essai, avec trois à quatre fois son poids de plomb pur, et la coupellant ensuite. On pèse l'or qui reste, et l'on calcule le cuivre d'après la perte.

Si l'alliage qu'on examine, outre de l'or et du cuivre, contient encore de l'argent, sortes de combinaisons qu'on a plus fréquemment intérêt à analyser dans les arts que celles qui consistent uniquement en or et en cuivre, on prend un poids quelconque de l'alliage dont on a déjà déterminé la proportion d'or d'une manière aproximative par le moyen de la pierre de touche; on y ajoute assez d'une quantité exactement pesée d'argent pur, pour que la somme totale de ce dernier et de l'argent existant dans l'alliage soit à peu près triple ou quadruple de la quantité d'or. On fond le tout avec trois ou quatre fois son poids de plomb pur, sur une coupelle, dans un fourneau d'essai, et on coupelle ensuite. Après que le cuivre et le plomb se sont complètement oxidés, et que les oxides ont été absorbés par la coupelle, on pèse l'alliage restant d'or et d'argent : la perte indique à combien s'élèvent les quantités de cuivre. Pour séparer ensuite l'or de l'argent, on emploie la méthode par l'acide nitrique, qui a été décrite précédemment (p. 188), et après avoir déduit l'argent qui a été ajouté, on calcule, d'après la perte, quelle était la quan- de celui que l'alliage contenait.

Comme ces méthodes ne donnent pas de résultats fort exacts, et que ceux qu'elles fournissent ne peuvent suffire qu'aux besoins des arts, il est impossible d'y avoir recours dans des analyses scientifiques. Les détails dans lesquels je suis entré précédemment font assez connaître la manière dont on doit s'y prendre pour séparer l'or, tant du cuivre seul, que de l'argent et du cuivre.

XXXII. ÉTAIN.

Détermination de l'étain et de ses oxides. — Lorsque l'étain se trouve combiné à l'état métallique avec d'autres métaux, la méthode ordinaire qu'on emploie pour le déterminer quantitativement consiste à le faire bouillir avec de l'acide nitrique, afin de le convertir en oxide stannique, qui est insoluble dans cet acide. Quand, au contraire, il se présente à l'état d'oxide stanneux dans une dissolution, on ajoute de l'acide nitrique à celle-ci, et on la concentre par l'ébullition : l'oxide stanneux se convertit de cette manière en oxide stannique, qui est insoluble dans l'acide nitrique et aussi dans l'acide sulfurique. Cependant, si la liqueur contient une grande quantité d'acide hydrochlorique, un peu d'oxide stannique se trouve dissous par ce dernier. En pareil cas, on ajoute à la dissolution une suffisante quantité d'acide nitrique, et on la concentre par l'évaporation, jusqu'à ce que l'acide hydrochlorique soit en partie détruit, en partie volatilisé. L'oxide stannique insoluble qu'on obtient ainsi, est recueilli sur un filtre, et pesé après avoir été rougi. On procède de même quand la dissolution contient de l'oxide stannique : on la fait également bouillir avec de l'acide nitrique, et l'on sépare par la filtration l'oxide stannique qui a été mis en liberté. Lors même que la liqueur contient cette sorte d'oxide stannique que donne le chlorure stannique, et qui est en partie soluble dans l'acide nitri-

que à froid, en la faisant bouillir avec de l'acide nitrique on obtient encore l'autre modification de l'oxide stannique qui est insoluble dans l'acide nitrique.

Quand une dissolution ne contient pas d'autres principes fixes que de l'oxide stanneux ou de l'oxide stannique, on fait bien, après l'avoir traitée par un excès d'acide nitrique, de l'évaporer jusqu'à siccité et de calciner la masse desséchée dans un creuset de platine. Après la calcination, il reste de l'oxide stannique pur, parce que l'action du feu a dissipé les acides, lorsque ceux-ci sont volatils à l'état de liberté. Il n'y a pas jusqu'à l'acide sulfurique dont la calcination débarrasse complètement l'oxide stannique. Cependant il convient, après avoir fait rougir l'oxide stannique dans le creuset de platine, et l'avoir pesé, de mettre dessus un petit morceau de carbonate amoniacal sec, de faire rougir encore une fois le creuset avec force, et de repeser ensuite l'oxide. A l'aide de cette précaution, on dépouille celui-ci des dernières traces d'acide sulfurique et de tout autre acide volatil.

Que l'étain existe à l'état d'oxide stanneux ou d'oxide stannique dans une dissolution, on peut le précipiter complètement par le gaz sulfide hydrique, après avoir étendu la liqueur d'une suffisante quantité d'eau, lorsqu'elle est neutre ou qu'elle contient de l'acide libre. Le gaz sulfide hydrique détermine, dans les dissolutions stanneuses, un précipité brun, qui est du sulfure stanneux, et dans les dissolutions stanniques, un précipité jaune, qui est du sulfure stannique. Ce dernier se dépose bien plus lentement que l'autre. Quand de l'oxide stannique a été précipité d'une dissolution par le gaz sulfide hydrique, et que la liqueur est complètement saturée de gaz, la portion libre de celui-ci retient en dissolution une petite quantité de sulfure d'étain, qui se précipite néanmoins en totalité lorsqu'on fait digérer la liqueur, à une très-douce chaleur, jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus la moindre odeur de sulfide

hydrique. Si la dissolution ne contenait que de l'oxide stanneux, après qu'elle est saturée de gaz sulfide hydrique, le sulfure d'étain se précipite avec plus de rapidité, et on doit le recueillir sur un filtre tandis que la liqueur a encore l'odeur du sulfide hydrique.

On pourrait, à la vérité, recueillir sur un filtre pesé le sulfure d'étain obtenu de cette manière, et, après l'avoir séché, déterminer, d'après son poids, la quantité de l'oxide stannique ou de l'oxide stanneux, suivant celui des deux oxides qui existait dans la liqueur. Cependant, lorsqu'on ignore à quel degré d'oxidation l'étain était dans la dissolution, ou quand celle-ci contenait un mélange des deux oxides, il est impossible de procéder ainsi. La meilleure méthode pour déterminer combien le sulfure d'étain contient d'étain, est la suivante : On lave le sulfure, on le fait sécher, et on le met, soit sec, soit même encore humide, avec le filtre, dans un grand verre à patte, ou mieux dans un flacon à large embouchure, susceptible de recevoir un bouchon de verre. Peu à peu on verse dessus avec circonspection de l'acide nitrique fumant, en veillant à ce que l'action violente de cet acide ne produise pas de perte par projection. L'étain se trouve par là converti en oxide stannique insoluble, et le soufre en acide sulfurique. On pourrait maintenant réunir l'oxide stannique sur un filtre, le faire rougir et le peser; mais il est beaucoup mieux de mettre le tout dans un creuset de platine, et de volatiliser d'abord l'acide nitrique en excès, puis, à une chaleur plus forte, l'acide sulfurique qui a été produit. L'oxide stannique restant est ensuite calciné dans un creuset de platine; il reste ainsi à l'état de pureté, et d'après sa quantité on calcule celle de l'étain. Il est nécessaire, après avoir calciné et pesé une première fois l'oxide stannique, de le traiter par du carbonate ammoniacal, ainsi qu'il a été dit précédemment. Quoique cette méthode soit compliquée, elle n'en

mérite pas moins la préférence sur celle qui consiste à calciner fortement le sulfure d'étain au contact de l'air, pour le convertir en oxide stannique. La conversion complète ne s'effectue qu'avec peine et lenteur, pour peu que la quantité de sulfure d'étain sur laquelle on opère soit considérable. Cependant si l'on n'en a que peu à transformer en oxide stannique, cette méthode peut être employée avec beaucoup d'avantage.

La nature nous offre l'oxide stannique, mêlé avec très-peu de substances étrangères, mais dans un tel état de densité, qu'il est insoluble dans les acides. C'est ce qui arrive aussi à de l'oxide stannique artificiel que l'on a fait rougir. Lorsqu'on veut déterminer quantitativement la petite quantité de substances étrangères qui se trouvent mêlées avec l'oxide stannique naturel, il faut diviser ce dernier par la lévigation, le mêler avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique, et faire rougir le tout ensemble. De l'acide carbonique se dégage du carbonate alcalin, ce qui oblige à chauffer peu à peu le mélange. Il faut alors observer les mêmes précautions que celles qui sont nécessaires dans la fusion de l'acide silicique ou des silicates avec les carbonates alcalins, et que je décrirai plus loin fort au long, ce qui me dispense de les énumérer ici. Après avoir été fondu avec l'alcali, l'oxide stannique est soluble dans les acides. On détermine non-seulement l'oxide stannique contenu dans la dissolution, mais encore les substances étrangères qui l'accompagnaient.

Manière de séparer l'étain d'autres métaux. — On n'éprouve pas beaucoup de difficultés à séparer l'étain d'autres métaux. S'il s'agit d'un alliage, on le fait bouillir avec de l'acide nitrique. Tous les métaux dont il a été question jusqu'à présent, excepté ceux qu'on appelle nobles, comme le platine, l'or, etc., sont oxidés par l'acide nitrique, et leurs oxides se dissolvent dans cet acide,

à l'exception de l'acide stannique. Le mieux ensuite est d'évaporer la dissolution nitrique, avec l'oxide stannique non dissous, jusqu'à ce que l'acide nitrique en excès soit volatilisé pour la plus grande partie; on y ajoute alors de l'eau, et l'on réunit sur un filtre l'oxide stannique, dont on détermine la quantité, ainsi qu'il a été dit précédemment. Les oxides dissous dans la liqueur sont déterminés d'après les méthodes que j'ai fait connaître plus haut. Si l'alliage contenait du bismuth, il est bon d'ajouter un peu d'acide nitrique à l'eau de lavage, afin qu'il ne se mêle pas de soussel bismuthique à l'oxide stannique. On sépare de cette manière l'étain de ses combinaisons métalliques avec l'argent, le cuivre, le bismuth, le plomb, le cadmium, le nickel, le cobalt, le zinc, le fer et le manganèse.

Si l'alliage contient du platine et de l'or, peut-être conviendrait-il, pour les séparer de l'étain, d'avoir recours à la méthode décrite p. 89, c'est-à-dire de traiter l'alliage par du chlore gazeux. Il se produirait ainsi du chlorure stannique, qui se volatiliserait, et dont les vapeurs seraient dissoutes par l'eau contenue dans le flacon. De l'or et du platine resteraient combinés avec plus ou moins de chlore, suivant qu'on aurait employé une chaleur plus ou moins forte pour exécuter l'opération. Cependant l'expérience n'a point encore fait connaître si cette méthode donnerait des résultats exacts.

Manière de séparer les oxides d'étain des oxides d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — Toutes ces substances, que le gaz sulfide hydrique ne précipite point de dissolutions acides, peuvent être séparées des oxides d'étain, non-seulement par l'acide nitrique, mais encore par le gaz sulfide hydrique. Cependant il convient alors, dans la plupart des cas, de rendre les dissolutions acides, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique. Si les combinai-

sons des oxides en question avec ceux d'étain sont sous forme solide, il faut essayer de les dissoudre dans de l'acide hydrochlorique. Si elles sont insolubles, ou très-peu solubles, on parvient, dans beaucoup de cas, après les avoir pulvérisées, à les dissoudre dans de l'acide sulfurique concentré, qui a été étendu d'une petite quantité d'eau. La dissolution peut ensuite être étendue d'eau avec circonspection, et on en précipite les oxides d'étain par le moyen du gaz sulfide hydrique. Mais si la combinaison est insoluble aussi dans l'acide sulfurique, il faut la faire rougir avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique; après quoi, on peut dissoudre la masse rougie dans de l'acide hydrochlorique.

Manière de séparer les oxides d'étain des oxides de mercure, d'argent, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium. — Ces oxides étant précipitables de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, on peut les séparer des oxides d'étain, en sursaturant d'abord la dissolution concentrée avec de l'ammoniaque, et y versant ensuite un excès de sulfhydrate ammonique : de cette manière, il n'y a que les sulfures d'étain qui se dissolvent, tandis que les autres sulfures métalliques restent sans se dissoudre. Le sulfure stannique est beaucoup plus soluble dans un excès de sulfhydrate ammonique que le sulfure stanneux. Ce dernier y serait peut-être insoluble, si l'on pouvait obtenir le sulfhydrate ammonique exempt de tout excès de soufre. Ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'introduire le tout dans un matras qui ne soit pas entièrement clos avec un bouchon, et de le faire digérer à une très-douce chaleur; de cette manière, les sulfures métalliques insolubles dans le sulfhydrate ammonique se séparent mieux, et la dissolution du sulfure d'étain s'opère avec plus de facilité. Si l'étain était à l'état d'oxide stanneux dans la dissolution, on ajoute un peu de soufre en poudre au sulfhydrate ammonique dont on se sert, ce qui donne

naissance à du sulfure stannique, lequel est très-soluble dans le réactif. On sépare par la filtration les sulfures métalliques qui ne se sont point dissous, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. Après quoi on les examine d'après les méthodes qui ont été indiquées précédemment, afin de déterminer la quantité des métaux qu'ils contiennent. A la liqueur séparée par la filtration, et étendue d'eau, on ajoute avec circonspection assez d'acide hydrochlorique pour la rendre faiblement acide : du sulfure d'étain se sépare, au milieu d'un dégagement de gaz sulfide hydrique. On laisse la liqueur en digestion, à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique : alors on sépare le sulfure d'étain par la filtration, et on le convertit en oxide stannique, en suivant la marche qui a été tracée précédemment.

S'il se trouvait par hasard dans une dissolution de l'oxide stannique, de l'oxide stanneux et de l'oxide argentique, il faudrait recourir au sulfhydrate ammonique pour séparer ces oxides l'un de l'autre, d'après le procédé qui a été donné précédemment. On obtient un résultat inexact lorsqu'on verse de l'acide hydrochlorique dans la liqueur acide, pour en précipiter l'oxide argentique à l'état de chlorure argentique, parce qu'il arrive souvent qu'un peu d'oxide stannique se précipite en même temps que ce dernier.

Manière de déterminer les quantités respectives de l'oxide stanneux et de l'oxide stannique, quand ces deux oxides existent ensemble. — Lorsqu'une dissolution contient à la fois de l'oxide stanneux et de l'oxide stannique, ou du chlorure stanneux et du chlorure stannique, et qu'on veut déterminer les quantités de l'un et de l'autre, la meilleure méthode qu'on puisse employer pour y parvenir est la suivante : On verse peu à peu la dissolution d'étain dans une dissolution de chlorure mer-

curique, dont une portion est convertie par l'oxide ou le chlorure stanneux en chlorure mercureux, qui se sépare sous la forme d'un précipité insoluble, en paillettes cristallines. On réunit ce précipité sur un filtre pesé, on le fait sécher à une très-douce chaleur, et on le pèse. D'après son poids, il est facile de calculer la quantité d'oxide ou de chlorure stanneux qui existe dans la liqueur. Quand du chlorure mercurique transforme un atome de chlorure ou d'oxide stanneux en chlorure ou oxide stannique, il se forme deux atomes de chlorure mercureux. Ainsi donc, la quantité du chlorure mercureux que l'on obtient est à celle du chlorure ou de l'oxide stanneux contenu dans les combinaisons, comme le poids d'un double atome de chlorure mercureux à celui d'un atome simple de chlorure ou d'oxide stanneux.

On détermine la quantité d'étain contenue dans la dissolution, en prenant une autre portion de cette liqueur, et la traitant par l'une des méthodes qui ont été indiquées précédemment, mais de préference par le gaz sulfide hydrique. On peut aisément ensuite, d'après la quantité de l'étain, trouver celle du chlorure ou de l'oxide stannique.

En précipitant le chlorure mercureux, il faut avoir soin de verser goutte à goutte la dissolution d'étain dans celle de chlorure mercurique, et non point celle-ci dans l'autre. Il faut aussi que le chlorure mercurique soit en excès, parce qu'autrement, dans l'un et l'autre cas, le chlorure mercureux pourrait se réduire en mercure métallique. Enfin, il est nécessaire de chauffer le tout, et de ne recueillir le chlorure mercureux qu'après un long espace de temps.

XXXIII. TITANE.

Détermination de l'acide titanique. — L'ammoniaque est le meilleur réactif pour précipiter le titane de ses dis-

solutions, dans lesquelles il existe à l'état d'acide titanique. Le précipité est volumineux, et ressemble à de l'alumine précipitée. Il faut éviter de mettre un grand excès d'ammoniaque, parce qu'il pourrait résulter de là que des traces extrêmement faibles d'acide titanique restassent en dissolution. C'est pourquoi il est bon, après avoir opéré la précipitation par l'ammoniaque, de laisser le tout tranquille dans un endroit échauffé, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'alcali qu'on a mis en excès se soit volatilisée. Le volumineux précipité d'acide titanique se resserre beaucoup sur lui-même par l'effet de la dessiccation. Lorsqu'il est sec, on le fait rougir et on le pèse : la calcination lui fait acquérir un grand éclat. La pesée doit être faite dans un creuset de platine bien couvert, aussitôt après le refroidissement, parce qu'autrement l'acide titanique augmenterait un peu de poids en absorbant de l'humidité.

Souvent on a précipité l'acide titanique de ses dissolutions acides, en faisant bouillir long-temps la liqueur, ce qui rendait ce corps insoluble dans l'acide qui le tenait dissous, et permettait de l'obtenir sous la forme d'un précipité pesant. Cependant, quelque long temps qu'on ait fait durer l'ébullition, la liqueur retient toujours une certaine quantité d'acide titanique, qu'on ne peut ensuite obtenir qu'en évaporant le tout jusqu'à siccité. Quand on filtre l'acide titanique précipité par l'ébullition, la liqueur passe claire à travers le papier, tant qu'elle est acide; mais si l'on essaie de laver l'acide titanique avec de l'eau pure, celle-ci passe laiteuse, et lorsqu'on prolonge le lavage, elle finit par entraîner tout l'acide titanique, dont il ne reste par conséquent plus rien sur le filtre, lors même que celui-ci est en papier fort. On ne peut obvier à cet inconvénient qu'en se servant, pour opérer le lavage, d'une eau acidulée par l'addition d'un acide, mais qui dissout toujours un peu d'acide titanique. Le seul cas,

suivant Berzelius, dans lequel on puisse précipiter l'acide titanique en totalité par l'ébullition, lorsque la liqueur a été étendue d'une grande quantité d'eau, est celui où il se trouve dissous dans de l'acide sulfurique.

Les causes dont il vient d'être fait mention s'opposent à ce qu'on puisse dégager l'acide titanique d'autres substances en faisant bouillir la dissolution acide, et le séparer par la filtration de ces autres substances, qui sont restées dissoutes. Quand bien même l'acide titanique aurait été précipité en totalité, ce qui n'est pas, le lavage du précipité présenterait tant de difficultés, que, par cela seul, on ne pourrait point avoir recours à cette méthode d'analyse. On a proposé de laver l'acide titanique précipité par l'ébullition avec des dissolutions de sels ammoniques, assurant que c'était là un moyen d'éviter que la liqueur passât laiteuse à travers le filtre; mais l'on ne pare point ainsi à l'inconvénient, ou bien l'acide titanique obstrue si complètement les pores du papier, que l'eau de lavage ne peut plus filtrer. On peut bien, en ajoutant un peu d'ammoniaque à cette eau, obtenir qu'elle passe claire à travers le filtre; mais quand la substance qu'on veut séparer de l'acide titanique est précipitable par l'ammoniaque, cette addition réduit au néant le but qu'on se propose en exécutant le lavage. On a conseillé aussi, après avoir opéré la précipitation de l'acide titanique par l'ébullition, d'évaporer la dissolution acide jusqu'à siccité, ou presque, et de traiter le résidu par de l'eau pure ou rendue acide; mais toutes ces méthodes sont trop imparfaites pour donner des résultats qui se rapprochent, même de loin, de la vérité. C'est pourquoi, lorsqu'il s'agit de séparer quantitativement l'acide titanique de substances étrangères, on est obligé de suivre une autre marche; mais cette séparation entraîne souvent de si grandes difficultés, qu'on est loin encore d'en être arrivé à pouvoir l'effectuer d'une manière exacte et rigoureuse.

Quand on a fait rougir l'acide titanique, après la calcination, il est aussi complètement insoluble dans l'acide hydrochlorique que celui qu'on rencontre dans la nature sous le nom de rutile. Si alors il n'est pas parfaitement pur, et qu'on veuille déterminer d'une manière exacte la quantité de substances étrangères qui se trouvent mêlées avec lui, il faut, après l'avoir divisé par la lévigation, le mêler, dans un grand creuset de platine, avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique, et faire rougir le tout. La calcination doit être exécutée avec ménagement et lenteur; car si l'on chauffait trop rapidement et avec trop de force, l'acide titanique chasserait trop brusquement l'acide carbonique du carbonate alcalin, et il pourrait résulter de là une perte, par l'effet de la projection. En fondant l'acide titanique avec les carbonates alcalins, il faut observer les mêmes précautions que pendant la fusion de l'acide silicique ou des silicates avec ces substances. Comme elles seront décrites au long dans la suite, je puis me dispenser de le faire connaître ici. Le titanate alcalin que l'on obtient est complètement soluble dans l'acide hydrochlorique. On détermine alors dans cette dissolution l'acide titanique et les autres substances qui se trouvaient combinées avec lui. On peut aussi, pour rendre l'acide titanique calciné soluble dans les acides, le chauffer avec de l'acide sulfurique concentré, qu'on a étendu d'une égale quantité d'eau, et quand la dissolution est achevée, étendre la liqueur d'eau. L'acide titanique devenu insoluble dans les acides par la calcination, peut également être rendu soluble par sa fusion avec du bisulfate potassique; la masse fondue se dissout dans l'eau. Le même procédé est applicable pour dissoudre le rutile et en général toutes les combinaisons de l'acide titanique qui sont insolubles dans les acides.

Manière de séparer l'acide titanique des oxides d'étain, d'or, de platine, d'osmium, d'iridium, de palladium,

de mercure, *d'argent*, *de cuivre*, *de bismuth*, *de plomb et de cadmium*.—Comme l'acide titanique n'est point précipité de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, on peut par là le séparer de tous ces oxides, que le gaz précipite d'une dissolution acide, à l'état de sulfures métalliques.

Manière de séparer l'acide titanique des oxides de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse. — On peut employer la méthode suivante pour séparer l'acide titanique des oxides qui, comme ceux de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, sont précipités d'une dissolution neutre ou alcaline, par le sulfhydrate ammonique, à l'état de sulfures métalliques. A la dissolution, qui ne peut être ordinairement qu'acide, on ajoute une dissolution d'acide tartrique, qui rend imprécipitable par l'ammoniaque, non-seulement l'acide titanique, mais encore presque tous les oxides que la liqueur peut contenir avec lui. Ensuite on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, qui ne produit pas de précipité quand on a mis assez d'acide tartrique. On ajoute alors à cette liqueur ammoniacale du sulfhydrate ammonique, qui ne précipite pas l'acide titanique, mais précipite les autres oxides à l'état de sulfures métalliques. On réunit ceux-ci sur un filtre, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. Pour déterminer, d'après ces sulfures métalliques, à combien s'élevait la quantité d'oxides dans la dissolution, on la traite de la manière qui a été exposée précédemment. Il est plus difficile maintenant de déterminer la quantité de l'acide titanique contenu dans la liqueur filtrée. Si cette liqueur ne contient pas d'autre substance fixe que l'acide titanique, on n'a pas besoin de détruire par un acide le sulfhydrate ammonique qui a été mis en excès; on évapore de suite jusqu'à siccité, et l'on fait rougir le résidu, au contact de l'air, dans un creuset ou dans une petite capsule de pla-

tine, dont le poids est connu, jusqu'à ce que tout ce qui est volatil soit dissipé, et que le charbon de l'acide tartrique soit complètement brûlé. Il ne reste ensuite que de l'acide titanique, dont on détermine le poids. Cependant il est difficile de brûler totalement le charbon, dans un creuset de platine, sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air; mais la combustion s'opère d'une manière facile et complète en mettant le creuset de platine taré dans le moufle d'un petit fourneau d'essai échauffé. Si l'acide tartrique dont on s'est servi contenait de la chaux, ce qui arrive presque toujours à celui qu'on tire des fabriques de produits chimiques, la totalité de cette chaux se trouve avec l'acide titanique, dont elle augmente naturellement beaucoup le poids. En pareil cas, il faut mêler l'acide titanique qu'on a obtenu avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique sec, et fondre le tout dans un creuset de platine. On verse de l'acide hydrochlorique étendu sur la masse fondue, qui s'y dissout complètement, lorsqu'on évite l'emploi de la chaleur. On étend d'eau la dissolution, et on en précipite l'acide titanique par l'ammoniaque.

Cette méthode convient principalement pour séparer l'acide titanique des oxides du fer, avec lesquels il contracte des combinaisons qui se rencontrent dans la nature. Mais comme l'acide titanique est ordinairement uni à la fois avec de l'oxide ferrique et avec de l'oxide ferreux, l'analyse doit être exécutée sur deux portions distinctes de la combinaison. Après avoir divisé par la lévigation et desséché ces deux portions, dont on connaît le poids, on les met dans un flacon hermétiquement bouché à l'émeri, et on les dissout avec de l'acide hydrochlorique fort; elles ne laissent qu'un très-faible résidu, qui consiste en acide titanique impur. A l'une des dissolutions on ajoute une solution de chlorure aurico-sodique, afin de déterminer, d'après la quantité d'or qui se précipite, celle d'oxide ferreux contenu dans la substance, en suivant la méthode

L'acide titanique est ensuite dissous, à la faveur de l'ébullition, dans de l'acide sulfurique concentré, qu'on a étendu d'un peu d'eau. Cet acide laisse quelquefois une faible quantité d'acide silicique.

La dissolution acide est évaporée, pour volatiliser l'acide sulfurique en excès. Le résidu est dissous dans de l'eau, et la dissolution traitée par le gaz sulfide hydrique, qui en précipite une petite quantité de sulfure d'étain. Ensuite on ajoute de l'acide tartrique à la liqueur, et on la sursature avec de l'ammoniaque; le sulfhydrate ammonique en précipite alors des traces faibles de sulfure de fer et quelquefois de sulfure de manganèse.

Manière de séparer l'acide titanique de la zircone. — Les plus grandes difficultés se réunissent quand il est question de séparer l'acide titanique de substances qui ne peuvent point être précipitées, à l'état de sulfures métalliques, par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique, mais que l'ammoniaque précipite complètement, aussi bien que l'acide titanique. La nature nous offre souvent l'acide titanique combiné avec certaines de ces substances, en particulier avec la zircone; cependant nous ne connaissons jusqu'à présent aucun moyen de séparer quantitativement l'un de l'autre les deux oxides, entre lesquels il y a tant de rapports, sous le point de vue de leurs propriétés. L'acide titanique acquiert aussi, quand il est combiné avec de la zircone, certaines propriétés qu'il ne présente pas dans toute autre circonstance.

Manière de séparer l'acide titanique des oxides du cérium et de l'yttria. — On a également de la peine à séparer l'acide titanique des oxides du cérium et de l'yttria, qui l'accompagnent dans certaines combinaisons que la nature nous offre. On ne peut l'isoler de ces corps qu'en faisant bouillir pendant long-temps la dissolution étendue d'eau dans l'acide sulfurique, ce qui précipite l'acide titanique.

Après avoir recueilli celui-ci sur un filtre, on sépare les oxides du cérium et l'yttria de la liqueur filtrée, en suivant la marche qui a été tracée p. 47. La séparation ne saurait être effectuée au moyen du carbonate ammoniacal, parce que l'acide titanique n'est pas absolument insoluble dans ce réactif.

Manière de séparer l'acide titanique de la glucine et de l'alumine. — On a recours au même procédé pour séparer l'acide titanique de la glucine et de l'alumine. La séparation ne peut être opérée par la dissolution de potasse pure, dans laquelle l'acide titanique n'est point entièrement insoluble.

Manière de séparer l'acide titanique de la magnésie. — On peut séparer l'acide titanique de la magnésie à l'aide de l'ammoniaque, après avoir ajouté à la dissolution assez de chlorure ammonique pour que l'alcali volatil ne précipite point la magnésie.

Manière de séparer l'acide titanique de la chaux. — Au moyen de l'ammoniaque, on sépare très-bien l'acide titanique de la chaux, avec laquelle il existe combiné dans le minéral auquel on donne le nom de sphène ou titanite ; seulement il faut avoir soin, en filtrant, de garantir, autant que possible, l'acide titanique précipité du contact de l'air atmosphérique, afin qu'il ne se mêle point de carbonate calcique avec lui.

Manière de séparer l'acide titanique de la strontiane et de la baryte. — On sépare l'acide titanique de ces terres par l'acide sulfurique, qui les précipite.

Manière de séparer l'acide titanique des alcalis. — C'est l'ammoniaque qu'on emploie pour séparer l'acide titanique des alcalis fixes.

Lorsque l'acide titanique est combiné avec des bases fixes, ces combinaisons sont solubles dans l'acide hydrochlorique, même après avoir été rougies. C'est ce qui arrive, par exemple, aux combinaisons de l'acide

titanique avec l'oxide ferreux, l'oxide ferrique et la chaux, qui se rencontre dans la nature. Les combinaisons d'acide titanique avec la potasse et la soude, qu'on fabrique de toutes pièces, se dissolvent également dans l'acide hydrochlorique, même après avoir été rougies, pourvu qu'elles ne contiennent pas trop peu d'alcali et une trop grande quantité d'acide titanique. Pour que les titanates naturels soient solubles dans cet acide, il faut les réduire en poudre fine par la lévigation, et ensuite les faire sécher à une douce chaleur; alors on les pèse, et on verse dessus de l'acide hydrochlorique fort, dans un flacon qui puisse être clos hermétiquement avec un bouchon de verre. Elles s'y dissolvent, à la vérité, avec beaucoup de lenteur, mais d'une manière complète. Ordinairement il reste un peu d'acide titanique impur, dont on détermine la quantité. Le concours d'une chaleur très-modérée fait bien que ces titanates se dissolvent avec plus de rapidité dans l'acide hydrochlorique; cependant il faut user alors d'une grande circonspection, parce qu'une chaleur un peu trop forte précipiterait l'acide titanique dissous, à l'état insoluble. On parvient plus aisément à rendre solubles les combinaisons qui ne jouissent pas d'une grande solubilité dans l'acide hydrochlorique, en les réduisant à l'état de poudre très-fine, les fondant avec du carbonate potassique ou sodique, et traitant la masse fondue par l'acide hydrochlorique, ou aussi en les fondant avec du bisulfate alcalin, ou enfin en les faisant digérer avec de l'acide sulfurique concentré, ainsi qu'il a été dit précédemment.

XXXIV. ANTIMOINE.

Détermination de l'antimoine et de ses oxides. — Que l'antimoine existe, dans des dissolutions, à l'état d'oxide antimonique, d'acide antimonieux ou d'acide antimonique, on ne peut l'en précipiter d'une manière complète qu'en faisant passer un courant de gaz sulfide

hydrique à travers la liqueur acide et étendue. Il se précipite du sulfure d'antimoine d'un rouge orangé. Lorsque la dissolution contient de l'oxide antimonique, le précipité a une teinte rouge briquetée ; si la liqueur tient en dissolution de l'acide antimonieux ou de l'acide antimonique, la couleur du précipité tire sur le jaune; mais ces nuances dépendent aussi du plus ou moins de dilution de la liqueur. Comme la plupart des dissolutions acides concentrées d'antimoine se décomposent et donnent un précipité blanc, quand on les étend d'eau, il est bon, avant d'y verser de l'eau, d'y ajouter de l'acide tartrique pur, en quantité convenable. Après cette addition, on peut les étendre d'autant d'eau que l'on veut, sans qu'elles deviennent laiteuses. Il est prudent de prendre autant que possible cette précaution, car il vaut toujours mieux faire passer du gaz sulfide hydrique à travers une liqueur claire, qu'à travers une dissolution laiteuse, attendu qu'avec quelque circonspection qu'on procède dans ce dernier cas, il peut souvent arriver qu'une portion du précipité, surtout que celui-ci est pesant, se soustraie à l'action du gaz sulfide hydrique.

Après qu'on a fait arriver dans la dissolution assez de gaz sulfide hydrique pour qu'elle en soit parfaitement saturée et qu'elle en exhale l'odeur avec force, on laisse la liqueur reposer à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce que l'odeur du sulfide hydrique ait disparu. Cette précaution est indispensable, parce que le liquide saturé de gaz sulfide hydrique retient en dissolution des traces assez considérables de sulfure d'antimoine, qui se précipitent en totalité lorsque la liqueur ne contient plus du tout de sulfide hydrique libre. On recueille ensuite le sulfure d'antimoine sur un filtre exactement pesé, on le lave avec de l'eau pure, et on le fait sécher à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids ; alors on le pèse.

Il n'y a qu'un petit nombre de cas où l'on puisse calculer la quantité de l'antimoine d'après le poids du sulfure d'antimoine. Ce ne doit être que quand on sait d'une manière positive que le métal existait à l'état d'oxide antimonique dans la dissolution. Or, ce cas n'a lieu qu'après qu'on a dissous de l'oxide antimonique ou des sulfures d'antimoine dans de l'acide hydrochlorique concentré. Mais, même alors, le sulfure d'antimoine contient une petite quantité de soufre en excès, qui s'est séparé de la dissolution par l'effet de la décomposition que l'air a fait subir au sulfide hydrique libre qui s'y trouvait dissous. Quand il s'agit de dissolutions dans l'eau régale, on a toujours des mélanges de plusieurs degrés d'oxidation de l'antimoine, et, en présence de l'acide tartrique, on précipite alors des dissolutions d'acide antimonieux un sulfure d'antimoine qui ne correspond point à ce degré d'oxidation du métal, mais à l'acide antimonique. Cependant, lorsqu'on veut calculer la quantité de l'antimoine ou de l'oxide antimonique d'après le poids d'un sulfure d'antimoine sec qui a été précipité d'une dissolution antimonique, il ne faut jamais négliger d'en traiter une petite quantité par de l'acide hydrochlorique concentré; s'il se dissout complètement dans cet acide, avec dégagement de gaz sulfide hydrique, on peut être certain qu'il correspond à l'oxide antimonique; mais si l'on obtient un résidu de soufre, il faut rechercher combien un poids connu du sulfure d'antimoine contient d'antimoine, et déterminer d'après cela la quantité totale de ce dernier métal. C'est ce qui doit toujours avoir lieu quand l'antimoine existait à un degré plus élevé d'oxidation dans la dissolution de laquelle il a été précipité par le gaz sulfide hydrique.

On peut choisir entre deux méthodes pour déterminer combien le sulfure qu'on a obtenu contient d'antimoine. L'une de ces méthodes est la suivante : Après avoir exactement pesé le sulfure sec, avec le filtre, on en retire

la plus grande partie, c'est-à-dire tout ce qu'on peut enlever sans frotter le filtre, et on le met dans un matras; puis on pèse le filtre, avec ce qui y adhère encore, pour connaître avec précision la quantité de sulfure sur laquelle on va opérer. On fait tomber de l'acide nitrique fumant dans le matras, goutte à goutte, et avec la plus grande circonspection, en évitant toute projection qui pourrait résulter d'une action trop vive de la part de l'acide. On verse ensuite davantage d'acide nitrique, puis on ajoute autant d'acide hydrochlorique qu'il en faut pour dissoudre complètement l'antimoine. Si, au lieu d'acide nitrique fumant, on employait de l'acide nitrique plus faible, ou de l'eau régale qui ne fût pas très-forte, il pourrait arriver qu'une faible trace de gaz sulfide hydrique se dégageât du sulfure d'antimoine réduit en particules très-déliées, ce qu'il faut éviter soigneusement. Cependant on peut aussi se servir d'un acide nitrique plus faible pour opérer l'oxidation du sulfure d'antimoine; seulement on doit alors le chauffer presque jusqu'au degré de l'ébullition, avant de le verser sur le sulfure : plus tard on ajoute également de l'acide hydrochlorique, afin de dissoudre d'une manière complète l'antimoine qui s'est oxidé. On laisse alors l'eau régale en digestion avec le sulfure jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un peu de soufre jaune, ou que même ce corps soit dissous. Ordinairement tout le soufre s'oxide d'une manière complète, lorsqu'on a employé de l'acide nitrique fort et fumant, et s'il en reste, la quantité en est toujours très-peu considérable. On ajoute à la dissolution une suffisante quantité d'acide tartrique, et on l'étend d'eau : puis on recueille sur un très-petit filtre pesé le soufre qui a pu rester sans se dissoudre, on le fait sécher avec soin à une chaleur extrêmement douce, et on en détermine le poids. On verse dans la liqueur filtrée une dissolution de chlorure barytique, jusqu'à ce qu'il cesse de s'y former un précipité; puis on chauffe le tout très-modérément, afin que

le précipité de sulfate barytique se réunisse bien. On le recueille sur un filtre et on le lave. Le lavage du sulfate barytique exige beaucoup de temps dans ce cas ; il est bon de l'exécuter avec de l'eau chaude. Après que le sel est sec, on le fait rougir, et on en détermine le poids, d'après lequel on calcule la quantité de soufre qu'il contient. Lorsque du soufre est resté sans se dissoudre pendant le traitement du sulfure avec l'eau régale, on en ajoute la quantité à celle qui existe dans le sulfate barytique. Puis on déduit la totalité du soufre de la quantité de sulfure sur laquelle on a opéré, et on apprend ainsi combien ce sulfure contenait d'antimoine.

L'autre méthode, pour déterminer la quantité d'antimoine contenue dans le sulfure d'antimoine, consiste à peser une certaine quantité de ce dernier, et à le chauffer dans une atmosphère de gaz hydrogène, ce qui procure de l'antimoine métallique, dont on détermine le poids. On emploie pour cela un appareil semblable à celui qui sert pour la réduction de l'oxide cobaltique, et qui est représenté pl. II, fig. 3. Après que le sulfure d'antimoine a été séché sur un filtre pesé, et qu'on l'a pesé lui-même, on en prend tout ce qu'on peut détacher du filtre, et on l'introduit dans un appareil exactement pesé, qui consiste en une boule de verre, aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre. On cherche à faire entrer tout dans la boule, et avec la barbe d'une plume, on nettoie les tubes qui garnissent les deux côtés de cette boule ; on pèse alors l'appareil, et l'on connaît par là combien de sulfure d'antimoine va être mis en expérience. Tout étant ainsi disposé, on fait passer du gaz hydrogène sec à travers l'appareil, et, quand il en est rempli, on chauffe peu à peu la boule contenant le sulfure d'antimoine. Si la composition de ce dernier est telle qu'elle corresponde à celle de l'oxide antimonique, tout le soufre se convertit en gaz sulfide hydrique, et l'antimoine reste ; si l'on a affaire à un degré de

sulfuration plus élevé de l'antimoine, ou à un mélange de plusieurs degrés de sulfuration, il reste également de l'antimoine métallique, mais il se sublime d'abord du soufre, et il se forme ensuite du gaz sulfide hydrique. Le soufre se dépose d'abord à la partie supérieure de la boule; mais, par la continuité de la chaleur et par l'effet du courant de gaz hydrogène, il se trouve continuellement repoussé vers l'extrémité du tube de verre qui est le plus éloigné du flacon dans lequel a lieu le dégagement. Au moyen d'une petite lampe à esprit de vin, on chasse ce soufre du tube, à mesure qu'il se sublime, et lorsqu'on voit qu'il ne se volatise plus de soufre, qu'il ne se dégage également plus de gaz sulfide hydrique, on laisse refroidir l'appareil, en continuant toujours à y faire arriver le courant de gaz hydrogène. Après le refroidissement complet, on démonte l'appareil et on le pèse. La perte de poids qu'on trouve, consiste en soufre; ce qui reste est l'antimoine.

Cette méthode ne donne point un résultat aussi exact que la précédente. On ne saurait éviter qu'il se sublime une petite quantité d'antimoine, qui se dépose à la partie supérieure de la boule, et qui pénètre même jusque dans le tube, lorsque la chaleur est forte pendant l'opération; si, au contraire, on emploie une chaleur plus faible, le soufre n'est pas expulsé en totalité du sulfure d'antimoine. En outre, le gaz hydrogène entraîne réellement aussi une quantité extrêmement faible d'antimoine, ce qui fait que, sur la fin, il brûle avec une flamme qui répand une fumée presque imperceptible d'antimoine, et qui dépose des traces très-légères d'oxide antimonique à l'orifice du tube où l'on enflamme le gaz. Il résulte de cette circonstance que, dans la plupart des analyses, on obtient un peu moins d'antimoine et plus de soufre qu'on n'en devrait réellement obtenir, parce que la quantité du soufre se déduit de la perte en poids qu'on constate. Cependant la quantité d'antimoine qui est perdue de cette manière, s'é-

lève ordinairement à un demi pour cent, tout au plus, lorsqu'on a agi avec la circonspection convenable. Plus on chauffe lentement le sulfure d'antimoine dans les premiers momens, et moins il se volatilise d'antimoine. C'est sur la fin seulement qu'on doit donner une chaleur plus forte pendant quelques instans. L'antimoine réduit ne se réunit point en un seul culot, mais reste sous la forme de plusieurs petits grains métalliques. Si, pendant l'affluence du courant de gaz hydrogène, on a chauffé très-long-temps le sulfure d'une manière douce, on obtient l'antimoine réduit offrant des surfaces cristallines, qui, par leur éclat, lui donnent une couleur plus noire que celle du métal dont la réduction a été opérée sous l'influence d'une chaleur plus forte.

On pourrait bien, en les chauffant à l'abri de l'air, réduire les degrés élevés de sulfuration de l'antimoine à l'état du plus bas sulfure de ce métal, et calculer d'après cela la quantité de l'antimoine; mais ce procédé ne donne point un résultat exact, tant parce que le plus bas degré de sulfuration de l'antimoine n'est pas lui-même parfaitement fixe au feu, que parce que l'air atmosphérique contenu dans la petite cornue ou dans le matras qu'on serait obligé d'employer pour faire l'opération, donnerait naissance à un peu d'oxide antimonique, qui, en s'unissant au soufre sublimé dans le col de la cornue, formerait une combinaison de sulfure d'antimoine et d'oxide antimonique.

Manière de séparer l'antimoine d'autres métaux. — Quant à ce qui concerne la manière de séparer l'antimoine d'autres métaux, on emploie souvent, lorsqu'il s'agit d'alliages, l'acide nitrique, qui oxide l'antimoine, et laisse l'oxide antimonique sans le dissoudre, tandis que les oxides des autres métaux sont dissous par lui. Cependant l'acide nitrique ne donne pas, quand on l'emploie pour analyser les alliages d'antimoine, un résultat aussi exact que celui qu'on obtient lorsqu'on s'en sert pour séparer l'étain d'autres mé-

taux. L'oxide antimonique n'est pas aussi insoluble que l'oxide stannique dans l'acide nitrique, ce qui fait que la liqueur qu'on sépare par la filtration, outre les oxides dissous, contient encore des traces assez considérables d'oxide antimonique. Il ne faut donc pas employer cette méthode pour faire l'analyse des combinaisons métalliques qui contiennent de l'antimoine. La meilleure, pour isoler ce métal des autres, consiste à dissoudre la combinaison dans de l'eau régale, et à séparer l'antimoine dissous des autres métaux, tant par le gaz sulfide hydrique, que par le sulfhydrate ammonique.

Manière de séparer l'antimoine de l'étain. — L'antimoine peut être séparé des métaux dont il a été question précédemment, ou ses oxides de leurs oxides, par des méthodes qui seront exposées plus loin; mais la chose n'est point praticable pour l'étain et ses oxides : car l'étain et l'antimoine, de même que l'oxide stannique et l'oxide antimonique, se ressemblent beaucoup eu égard à leur manière de se comporter avec les réactifs qui dissolvent ou précipitent l'un et l'autre. Voici comment on s'y prend, d'après Gay-Lussac, pour en exécuter la séparation et la détermination quantitative : Si les deux métaux sont contenus dans une dissolution hydrochlorique, et que l'on connaisse leur poids collectif, on commence par ajouter un excès d'acide hydrochlorique à la liqueur, quand elle n'en contenait pas déjà un, et l'on y plonge une lame d'étain pur, qui précipite l'antimoine, sous la forme d'une poudre noire. La précipitation ne s'opère pas complètement à froid, ou du moins elle exigerait alors un laps de temps considérable; mais, quand on chauffe très-doucement le tout sur un bain de sable, elle a lieu d'une manière complète, pourvu qu'on veille à entretenir un excès d'acide dans la liqueur. L'antimoine est ensuite réuni sur un filtre pesé : on le lave, et on le fait sécher à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'on puisse en dé-

terminer le poids. La perte indique la quantité d'étain.

Lorsqu'il s'agit d'analyser un alliage d'étain et d'antimoine, après en avoir déterminé le poids, on le dissout dans de l'acide hydrochlorique, auquel on ajoute peu à peu de petites quantités d'acide nitrique. Si les deux métaux sont contenus dans une dissolution, et qu'on ne connaisse pas leur quantité collective, on peut prendre une portion déterminée de la dissolution, en précipiter les deux métaux à la fois, par le moyen du zinc, et, opérant ensuite sur une autre portion, y déterminer la quantité de l'antimoine à l'aide de l'étain.

Manière de séparer l'antimoine du mercure, de l'argent, du cuivre, du bismuth, du plomb, du cadmium, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, de l'or et du platine. — Les oxides précipitables de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, peuvent en grande partie être séparés de l'antimoine par le traitement avec le sulfhydrate ammonique, puisque tous les degrés de sulfuration de l'antimoine sont solubles dans ce réactif. On peut aussi employer le même moyen pour séparer des oxides de l'antimoine les oxides métalliques que le sulfhydrate ammonique précipite seulement de dissolutions neutres ou alcalines, à l'état de sulfures métalliques. Voici comment on s'y prend pour cela : La combinaison oxidée ou métallique est mise dans un petit matras, et dissoute dans de l'acide hydrochlorique concentrée ; si elle n'y est pas soluble en totalité, ce qui arrive presque toujours, au lieu d'acide hydrochlorique, on emploie de l'eau régale. La dissolution concentrée est sursaturée, dans le matras, avec de l'ammoniaque, qui donne ordinairement lieu à un précipité fort abondant, parce qu'elle précipite presque tout. On ajoute ensuite une suffisante quantité de sulfhydrate ammonique, et on bouche le matras. En général, il se produit par là, à froid, un volumineux précipité brun-noir ; parce que, dans les premiers momens, une grande partie du sulfure d'antimoine qui a été produit se sépare avec les autres sul-

sures métalliques insolubles ; mais, par l'effet de la digestion à une douce chaleur, le précipité devient de moins en moins volumineux, et prend une couleur noire. Plus le sulfhydrate ammonique contient de soufre libre, mieux la séparation s'effectue, parce que, dans ce cas, le sulfure d'antimoine est dissous avec plus de facilité. Il est donc bon de dissoudre préalablement du soufre en poudre dans le sulfhydrate ammonique. Lorsqu'il n'y a pas de manganèse, de zinc ou de cadmium, et que le précipité est devenu tout-à-fait noir, on peut laisser refroidir complètement le tout, et ensuite filtrer; mais il faut avoir soin auparavant d'ajouter encore de l'eau. La filtration et le lavage doivent se succéder sans interruption; on doit aussi se servir, pour exécuter le lavage, non pas d'eau pure, mais seulement d'eau avec laquelle on a mêlé du sulfhydrate ammonique. La liqueur filtrée tient en dissolution tout l'antimoine, à l'état de sulfure; on la précipite par l'acide hydrochlorique, ou mieux par l'acide acétique, en ayant soin de la rendre avec circonspection légèrement acide. Le sulfure d'antimoine ainsi obtenu est mêlé avec du soufre, qui résulte de la décomposition du sulfhydrate ammonique excédant. On laisse la liqueur en repos sur le précipité, à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique; alors on réunit le sulfure d'antimoine sur un filtre pesé, et on le fait sécher. Après qu'il est sec, on le pèse, et on l'analyse par l'une des méthodes qui ont été décrites précédemment. Quant aux sulfures métalliques que le sulfhydrate ammonique a précipités, on les dissout, et on les sépare les uns des autres à l'aide des méthodes que j'ai fait connaître plus haut. Je dois faire remarquer qu'il est absolument nécessaire, avant de traiter la combinaison qu'on veut analyser par le sulfhydrate ammonique, de la dissoudre dans des acides, et de sursaturer la dissolution avec de l'ammoniaque : cette précaution est de rigueur, même quand la com-

binaison est oxidée. Dans les cas même où la substance a été réduite en poudre très-fine, il ne faut pas verser immédiatement dessus le sulfhydrate ammonique, parce que ce réactif ne convertit pas complètement en sulfures métalliques les oxides qui sont tout-à-fait secs.

Les métaux qu'on peut ainsi séparer de l'antimoine sont le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le cadmium, le plomb, le bismuth, le cuivre, l'argent et le mercure. Quand du mercure est combiné avec l'antimoine, il faut laisser refroidir le tout complètement, après y avoir ajouté du sulfhydrate ammonique, et lui permettre de reposer pendant long-temps avant de filtrer. Ce qui est dit ici des métaux en général s'applique également à leurs oxides. Quant à l'or et au platine, on ne peut point les séparer ainsi de l'antimoine, parce que leurs sulfures sont, comme celui d'antimoine, solubles dans le sulfhydrate ammonique.

Une autre méthode pour séparer l'antimoine de la plupart des autres métaux, est la suivante : Après avoir pesé une certaine quantité de l'alliage, on fait passer dessus un courant de chlore, en se servant pour cela d'un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 2. La boule de verre *e*, aux deux côtés de laquelle sont soudés des tubes de verre, est pesée, d'abord à vide, puis avec l'alliage qu'on veut examiner. Ensuite on courbe l'un des deux tubes à angle droit, on monte l'appareil, et on introduit le tube recourbé dans le flacon *k*. Ce flacon est rempli jusqu'à moitié ou aux deux tiers de son volume d'une faible dissolution d'acide tartrique, à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique. Le tube de verre s'enfonce de quelques lignes au dessous du niveau du liquide. Lorsque l'appareil est plein de gaz chlore, on chauffe la boule de verre avec beaucoup de ménagement. Les métaux se convertissent ainsi en chlorures métalliques; le chlorure d'antimoine, qui est volatil, passe à la

distillation, et se décompose dans l'eau du flacon. L'acide tartrique et l'acide hydrochlorique, quand ils sont tous deux en quantité suffisante, empêchent la liqueur de devenir laiteuse. Lorsqu'il ne se dégage plus rien de volatil, on laisse refroidir la boule. On coupe alors la plus grande partie du tube de verre recourbé, et on le lave complètement avec de l'eau, que l'on verse encore dans le flacon *k*. On étend d'eau la liqueur contenue dans ce flacon, et l'on en précipite l'antimoine, à l'état de sulfure, par le moyen du gaz sulfide hydrique. On pèse les chlorures métalliques qui se trouvent dans la boule de verre, afin d'en déterminer la quantité. Cependant on s'abstient de cette pesée lorsque l'alliage contient du cuivre ou quelques autres métaux dont la quantité ne peut point être calculée d'après le poids des chlorures métalliques obtenus. La pesée a lieu, soit en déterminant le poids de l'appareil, après avoir coupé une partie du tube courbé, dissolvant ensuite les chlorures dans l'eau, et pesant de nouveau l'appareil vide, soit en lavant et séchant bien la portion coupée du tube de verre recourbé, et la pesant avec la boule de verre, ce qui indique le poids des chlorures métalliques, attendu que la boule avait déjà été pesée auparavant. Ce dernier procédé est celui auquel on doit recourir lorsqu'on a des chlorures qui sont insolubles dans l'eau et dans les acides, comme, par exemple, le chlorure argentique. L'analyse des chlorures métalliques s'exécute ensuite d'après les règles qui ont été tracées précédemment. Si la boule de verre contient du chlorure argentique avec d'autres chlorures métalliques, on traite le mélange par l'eau et un peu d'acide, mais de préférence à tout autre par l'acide hydrochlorique; puis on ajoute beaucoup d'eau, on chauffe le tout, et on sépare par la filtration le chlorure argentique non dissous, dont on détermine la quantité. On précipite ensuite les autres métaux de la liqueur filtrée, à l'aide des méthodes que j'ai décrites plus haut, et l'on en détermine le poids.

Cette méthode peut être employée pour séparer l'antimoine du cobalt, du nickel, du plomb, du cuivre, de l'argent, du platine et de l'or ; mais, quand il y a du plomb, on doit avoir soin de ne pas chauffer la boule trop fortement.

Cependant elle n'est pas aussi bonne que celles qui consistent à précipiter l'antimoine de dissolutions par le moyen du gaz sulfide hydrique, ou à le dissoudre par un excès de sulfhydrate ammonique. Mais, ainsi que nous le verrons plus loin, cette méthode est surtout utile, et même alors préférable à toutes les autres, quand il s'agit de séparer du sulfure d'antimoine d'autres sulfures métalliques. Quant aux alliages métalliques, ils sont plus difficiles à décomposer par le chlore que les sulfures, et il arrive souvent, lorsqu'on analyse beaucoup d'entre eux par le moyen du chlore, que le chlorure métallique restant, s'il est fusible, enveloppe des petites parcelles d'alliage non encore décomposées, qu'il met à l'abri de l'action du chlore gazeux, surtout quand la combinaison métallique ne peut point être pulvérisée.

On a essayé de séparer l'antimoine de plusieurs métaux nobles, l'argent principalement, en le coupellant dans le mouffle d'un fourneau à essai : traité ainsi, l'antimoine se convertit en oxide antimonique, et se dissipe sous la forme de fumée, tandis qu'il reste l'argent, qu'on pèse. Cependant, lorsqu'on fait rougir un alliage uniquement composé d'argent et d'antimoine, dans une coupelle de cendre d'os, et qu'on le tient dans le mouffle jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de fumée d'antimoine, on obtient, d'après Bonnsdorf, du régule d'argent dont la surface est terne et grisâtre, et qui contient encore à peu près un pour cent d'antimoine, ce qui fait qu'il ne se dissout pas complètement dans l'acide nitrique. Mais en coupellant encore une fois ce régule, avec environ cinq fois son poids de plomb pur, jusqu'à ce que l'argent ait produit l'éclair, on le débarrasse parfaitement de l'antimoine.

L'antimoine pourrait aussi être séparé de l'or par la même méthode.

Manière de séparer l'antimoine de l'urane, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse.—Un moyen meilleur que le sulfhydrate ammonique pour séparer l'antimoine, dans des dissolutions, des oxides de l'urane, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, consiste à verser de l'acide tartrique dans la liqueur acide, à l'étendre d'eau ensuite, et à y faire passer un courant de gaz sulfide hydrique, afin de précipiter l'antimoine, à l'état de sulfure, en observant les règles et les précautions qui ont été énumérées précédemment. Cependant la présence de l'acide tartrique dans la liqueur séparée du sulfure d'antimoine par la filtration, s'oppose à ce qu'on puisse précipiter les autres oxides au moyen des réactifs qui les précipitent ordinairement : car, dans la plupart des cas, l'acide tartrique, quand il existe en quantité suffisante, ne permet pas à la potasse de précipiter ces oxides. C'est pourquoi il faut sursaturer la dissolution avec de l'ammoniaque, et y ajouter ensuite du sulfhydrate ammonique, qui précipite les oxides à l'état de sulfures métalliques. On dissout ces sulfures, et l'on détermine les quantités d'oxides contenues dans les dissolutions, en ayant recours aux méthodes qui ont été indiquées plus haut. Le plus difficile alors est de déterminer l'oxide niccolique, parce que le sulfhydrate ammonique a de la peine à le précipiter sous la forme de sulfure niccolique. Alors, ou l'on observe les précautions que j'ai indiquées, p. 105, en traitant de la précipitation de l'oxide niccolique à l'état de sulfure niccolique, ou bien, en séparant l'antimoine du nickel, on s'abstient d'ajouter de l'acide tartrique à la dissolution, omission qu'il faut faire aussi quand on veut séparer les oxides d'antimoine des terres et des alcalis.

La méthode qui consiste à séparer l'antimoine des oxides désignés en tête du paragraphe, en précipitant la dis-

solution acide par le gaz sulfide hydrique, est préférable à celle qui a pour objet de dissoudre le sulfure d'antimoine dans du sulfhydrate ammonique.

Manière de séparer les oxides de l'antimoine des terres et des alcalis. —Quand on sépare l'antimoine des terres et des alcalis par le moyen du gaz sulfide hydrique, il est bon de ne point ajouter d'acide tartrique à la dissolution, car cet acide empêcherait les terres d'être précipitées par les alcalis. C'est pourquoi, lorsqu'une liqueur séparée du sulfure d'antimoine par la filtration, contient de l'acide tartrique, la baryte est la seule substance que l'on puisse bien déterminer, attendu que l'acide sulfurique la précipite complètement. Quant à l'alumine et à la magnésie, au contraire, les alcalis ne sauraient les en précipiter le moins du monde. Aussi, lorsqu'on veut séparer les oxides de l'antimoine des alcalis et des terres, est-il mieux d'ajouter assez d'acide hydrochlorique à la dissolution pour qu'elle devienne claire, ou, quoique la liqueur acide étendue soit laiteuse, d'y faire arriver de suite un courant de gaz sulfide hydrique. Lorsqu'on a éclairci la liqueur par de l'acide hydrochlorique concentré, on peut, si la plus grande partie de l'antimoine a été précipitée à l'état de sulfure, y ajouter la quantité d'eau nécessaire pour empêcher l'acide hydrochlorique d'agir sur le sulfure d'antimoine, et ensuite continuer la précipitation par le gaz sulfide hydrique.

Détermination des oxides de l'antimoine quand il s'en trouve plusieurs ensemble. — Lorsqu'une liqueur contient plusieurs oxides d'antimoine dont on doive déterminer les quantités, l'analyse présente des difficultés presque insurmontables. Si, après avoir rendu la dissolution acide, on veut en précipiter tout l'antimoine par le gaz sulfide hydrique, pour tirer des combinaisons d'antimoine et de soufre qu'on obtient des conclusions applicables aux quantités d'oxigène des oxides, la chose ne peut avoir lieu

qu'autant qu'il n'y a point d'acide tartrique dans la liqueur. En présence de cet acide, une dissolution qui contient, par exemple, de l'acide antimonieux, précipite un sulfure d'antimoine dont la composition est analogue à celle de l'acide antimonique.

Jusqu'à présent on ne connaît point de méthodes à l'aide desquelles on puisse déterminer sûrement les quantités des divers oxides de l'antimoine, lorsque plusieurs d'entre eux existent à la fois dans des combinaisons solides.

XXXV. TUNGSTÈNE.

Détermination de l'acide tungstique. — La meilleure manière, suivant Berzelius, de déterminer quantitativement le tungstène, quand il existe à l'état d'acide tungstique dans une dissolution, est la suivante : A la dissolution concentrée, qu'elle soit neutre ou alcaline, on ajoute un excès de sulfhydrate ammonique, dans lequel le sulfure de tungstène produit se dissout. On verse alors de l'acide nitrique étendu dans cette dissolution, et on la laisse en repos jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur du gaz sulfide hydrique : la totalité du tungstène se précipite ainsi, à l'état de sulfide tungstique ayant une couleur jaune. On réunit ce précipité sur un filtre, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide hydrochlorique, car il se dissout en petite quantité dans l'eau pure. Après le lavage, on sèche le sulfide tungstique, et on le grille à une chaleur suffisante; il se convertit de cette manière en acide tungstique, dont on détermine le poids.

Lorsqu'il ne se trouve pas d'autres substances fixes que l'acide tungstique dans une dissolution, il suffit d'évaporer cette dernière jusqu'à siccité, et de faire rougir le résidu sec, afin de déterminer ensuite la quantité de l'acide tungstique.

Manière de séparer l'acide tungstique des oxides métalliques. — Lorsque les combinaisons de l'acide tungstiques sont dissoutes dans des acides libres, ce qui n'arrive que pour un petit nombre de ces derniers, la plupart d'entre eux faisant naître, dans les dissolutions des tungstates, un précipité qui ne se redissout point dans un excès du réactif, on en précipite l'acide tungstique, à l'état de sulfide tungstique, par le moyen du gaz sulfide hydrique. Il faut donc s'y prendre d'une autre manière pour séparer l'acide tungstique des oxides métalliques.

Si la combinaison de l'oxide tungstique avec des oxides métalliques est dans un tel état de densité que les acides ne puissent pas la décomposer aisément, ce qui est le cas, par exemple, de la combinaison d'acide tungstique avec l'oxide ferreux et l'oxide manganeux qu'on trouve dans la nature sous le nom de scheelin ferruginé, on la réduit en poudre fine par la lévigation, et on la fait fondre, dans un creuset de platine, avec trois à quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique. La masse fondue est ensuite traitée par l'eau, qui dissout du tungstate alcalin et du carbonate alcalin non décomposé, laissant pour résidu les oxides avec lesquels l'acide tungstique était combiné, s'ils sont insolubles dans une dissolution de carbonate alcalin. Après avoir lavé ces oxides, on les dissout dans un acide, et de préférence dans de l'acide hydrochlorique, puis on en détermine les quantités, en suivant les méthodes qui ont été décrites précédemment. La dissolution de l'acide tungstique est mêlée avec une suffisante quantité de sulfhydrate ammonique; on la décompose ensuite au moyen d'un acide, ainsi qu'il a été dit plus haut, pour en précipiter du sulfide tungstique.

Si les oxides avec lesquels l'acide tungstique se trouve combiné ne sont point insolubles dans une dissolution de carbonate alcalin, la plupart d'entre eux se précipitent à l'état de sulfures métalliques lorsqu'on verse du sulfhydrate

ammonique dans la dissolution alcaline d'acide tungstique. On réunit ce précipité sur un filtre, avant de précipiter la dissolution d'acide tungstique par un acide.

Le bisulfate potassique peut être substitué au carbonate alcalin pour opérer la décomposition de cette combinaison. Après avoir divisé cette dernière par la lévigation, on en mêle une partie avec quatre à cinq parties de bisulfate potassique pulvérisé, on met le mélange dans un creuset de platine, et on le chauffe lentement, jusqu'à ce qu'au rouge obscur il soit à l'état de fonte limpide. La calcination peut être opérée, même dans un grand creuset de platine, à la chaleur d'une lampe à esprit-de-vin. On verse ensuite sur la masse fondue de l'eau, dans laquelle se dissolvent les oxides qui étaient combinés avec l'acide tungstique, tandis que l'acide tungstique lui-même reste en combinaison avec de l'acide sulfurique et de la potasse. Alors, sans séparer la combinaison tungstique insoluble par la filtration, on ajoute au tout de l'ammoniaque en excès, qui dissout cette dernière, pendant que les oxides métalliques de la combinaison se trouvent précipités, s'ils ne sont point solubles dans l'ammoniaque. Cela fait, on ajoute au tout du sulfhydrate ammonique en excès, qui dissout l'acide tungstique à l'état de sulfide tungstique, et convertit les oxides en sulfures métalliques, lesquels sont insolubles dans le sulfhydrate ammonique. On les réunit sur un filtre, on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique, et l'on verse un acide étendu dans la liqueur filtrée, pour en précipiter le sulfide tungstique.

Quand au contraire une combinaison d'acide tungstique avec des oxides métalliques est décomposable par l'acide hydrochlorique, après la décomposition, on traite les oxides dissous et la combinaison insoluble d'acide tungstique avec de l'ammoniaque et du sulfhydrate ammonique, comme on fait pour la combinaison qui a été fondue

avec du bisulfate potassique et traitée par l'eau. La plupart des combinaisons de l'acide tungstique, celle même qu'on appelle scheelin ferruginé, se décomposent, mais souvent avec lenteur, quand on les met digérer avec de l'acide, après les avoir réduites en poudre par la lévigation, ce qui fait que, dans beaucoup de cas, la fusion avec du carbonate alcalin ou du bisulfate potassique mérite la préférence.

Si une combinaison naturelle d'acide tungstique contenait de très-petites quantités d'acide silicique, celui-ci resterait, après la décomposition au moyen d'un acide, en séparant les oxides dissous par l'acide de la combinaison insoluble d'acide tungstique, et dissolvant ensuite cette dernière dans l'ammoniaque. On pourrait alors recueillir l'acide silicique sur un filtre, et en déterminer la quantité.

On peut aussi, quand une combinaison d'acide tungstique est facilement décomposable, la décomposer de suite par l'ammoniaque, ou mieux, à la chaleur de l'ébullition, par une dissolution de carbonate potassique ou sodique; mais il ne conviendrait pas de traiter immédiatement par le sulfhydrate ammonique, une combinaison sèche d'acide tungstique, même réduite en poudre fine, pour dissoudre l'acide tungstique à l'état de sulfide tungstique, et laisser les oxides sous la forme de sulfures métalliques insolubles.

On voit aisément que ces méthodes ne sont propres qu'à séparer de l'acide tungstique les oxides dont les sulfures métalliques sont insolubles dans le sulfhydrate ammonique, par conséquent les oxides de mercure, d'argent, de cuivre, d'urane, de bismuth, de plomb, de cadmium, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse. Quant aux oxides dont les sulfures métalliques sont solubles dans le sulfhydrate ammonique, notamment l'oxide stannique, leur séparation d'avec l'acide tungstique est accompagnée de difficultés qu'on n'est point encore parvenu à lever totalement.

Manière de séparer l'acide tungstique des terres. — Pour séparer l'acide tungstique des terres qui, comme l'alumine entre autres, peuvent être précipitées complètement par l'ammoniaque, on commence par décomposer la combinaison au moyen d'un acide, et on traite la masse décomposée par l'ammoniaque, qui dissout l'acide tungstique, en précipitant la terre.

A l'égard de la chaux, de la strontiane et de la baryte, on parvient aisément à les séparer de l'acide tungstique, en décomposant la combinaison par le moyen d'un acide, laissant la masse décomposée digérer pendant long-temps avec un excès d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique, et chauffant le tout jusqu'à l'ébullition, ce qui précipite les terres à l'état de carbonates, tandis que l'acide tungstique reste dissous dans la liqueur alcaline. Si la combinaison contenait une petite quantité d'acide silicique, il serait bon, après l'avoir décomposée par un acide, de la traiter par un excès d'ammoniaque, ce qui dissoudrait tout, excepté l'acide silicique; on aurait soin ensuite de filtrer avec rapidité, afin qu'il ne se mêlât pas de carbonate terreux à ce dernier.

Quand la combinaison de l'acide tungstique est difficile à décomposer par un acide, on peut, après l'avoir réduite en poudre très-fine, la fondre, dans un creuset de platine, avec trois ou quatre fois son poids de carbonate potassique ou sodique. Lorsqu'ensuite on traite la masse fondue par l'eau, la terre reste à l'état de carbonate, tandis que l'eau dissout du tungstate alcalin et le carbonate alcalin qui s'est trouvé en excès.

La combinaison d'acide tungstique avec la chaux, qu'on désigne sous le nom de scheelin calcaire, et qui se trouve dans la nature, peut encore être analysée de la manière suivante : On la réduit en poudre très-fine, et on la décompose par l'acide nitrique concentré ou par l'acide hydrochlorique; puis on évapore la masse décomposée

presque jusqu'à siccité, et on traite ensuite le résidu par l'alcool. Celui-ci dissout le nitrate calcique ou le chlorure calcique ; on peut alors précipiter la chaux de cette dissolution par le moyen de l'acide sulfurique, après quoi on lave le sulfate calcique avec de l'alcool faible. L'acide tungstique, insoluble dans l'alcool, est ensuite dissous dans de l'ammoniaque, qui laisse souvent un petit résidu d'acide tungstique silicifère. On évapore la dissolution ammoniacale jusqu'à siccité, et on fait rougir la masse sèche. On détermine le poids de l'acide tungstique rougi.

Manière de séparer l'acide tungstique des alcalis. — On mêle la dissolution de la combinaison avec un excès de sulfhydrate ammonique, on précipite par un acide le sulfide tungstique dissous, et on le traite ensuite comme il a été prescrit précédemment. La quantité de l'alcali fixe peut être déterminée dans la liqueur acide qu'on a séparée du sulfide par la filtration.

XXXVI. VANADIUM.

Détermination du vanadium et de ses oxides. — On détermine la quantité de vanadium, tant dans l'oxide vanadique que dans l'acide vanadique, et dans leurs combinaisons, en les faisant rougir dans du gaz hydrogène, ce qui les convertit en sous-oxide de vanadium, d'après la quantité duquel on calcule celle du métal.

Lorsque de l'acide vanadique est tenu en dissolution dans une liqueur, on peut en obtenir la totalité par l'évaporation. Si la liqueur contient des acides volatils, ou aussi de l'ammoniaque, ces substances se volatilisent en faisant rougir à l'air le résidu sec de l'évaporation ; l'acide vanadique reste, et on peut en déterminer la quantité. Il est nécessaire alors de commencer par une chaleur très-faible, qui ne doit pas aller jusqu'au rouge, et de remuer

la masse, si elle contient de l'ammoniaque; autrement un peu d'acide vanadique se réduirait en oxide vanadique.

Manière de séparer l'acide vanadique des oxides métalliques. — Les oxides dont les sulfures métalliques sont insolubles dans un excès de sulfhydrate ammonique pourraient être séparés de l'acide vanadique au moyen de ce réactif, en suivant la même marche que pour séparer ces oxides de ceux d'antimoine et d'autres oxides qui sont de nature acide (p. 222). Le sulfure de vanadium dissous dans le sulfhydrate ammonique en excès, serait précipité par un acide, et devrait être ensuite grillé à l'air libre, jusqu'à ce qu'il se fût complètement converti en acide vanadique.

Manière de séparer l'acide vanadique de l'oxide plombique. — L'oxide plombique, qu'on trouve dans la nature combiné avec l'acide vanadique, ne peut point être séparé de ce dernier par l'ébullition avec du carbonate alcalin. C'est pourquoi, s'il y a en outre de l'acide arsenique ou de l'acide phosphorique combiné avec le plomb, on peut séparer les deux sels du vanadate plombique au moyen d'une dissolution de carbonate sodique, avec laquelle on fait bouillir la combinaison réduite en poudre, et qu'on évapore à plusieurs reprises jusqu'à siccité avec cette dernière. L'eau dissout ensuite, outre le carbonate sodique en excès, du phosphate et de l'arseniate sodiques, tandis qu'il reste du vanadate et du carbonate plombiques. Lorsque la combinaison contient du chlorure plombique, l'eau dissout ensuite du chlorure sodique.

L'acide sulfurique ne peut pas non plus séparer complètement l'acide vanadique de l'oxide plombique, même après qu'on a dissous la combinaison dans de l'acide nitrique étendu. La séparation complète ne s'obtient qu'en fondant le vanadate plombique avec du bisulfate potassique. Après avoir traité la masse fondue par l'eau, il reste du sulfate plombique, tandis que la liqueur tient en dis-

solution du vanadate potassique et le bisulfate potassique qu'on a employé en excès.

Si le vanadate plombique contient du chlorure plombique, on dissout la combinaison dans de l'acide nitrique étendu, et l'on verse dans la liqueur une dissolution de nitrate argentique, qui en précipite du chlorure argentique, dont on détermine la quantité. Après la filtration, on précipite, par de l'acide hydrochlorique, l'excès qu'on a mis de nitrate argentique; on évapore sur-le-champ la liqueur filtrée, on y verse sur la fin de l'acide sulfurique, on la fait chauffer pour dissiper complètement l'acide hydrochlorique et l'acide nitrique, et on y ajoute ensuite du sulfate potassique; on fond le tout dans un creuset de platine, et on traite la masse fondue ainsi qu'il vient d'être dit tout à l'heure.

Manière de séparer l'acide vanadique de la baryte. — On ne peut pas séparer la baryte de l'acide vanadique en traitant la combinaison par l'acide sulfurique, même en ajoutant de l'acide hydrochlorique, ou en décomposant l'acide vanadique par l'alcool. Dans tous les cas, on obtient un sulfate barytique qui devient jaune après avoir subi la calcination, et qui contient de l'acide vanadique.

On ne parvient à séparer la baryte de l'acide vanadique qu'en ayant recours à la méthode par laquelle on dégage ce dernier de l'oxide plombique, c'est-à-dire en fondant la combinaison avec du bisulfate potassique, dans un creuset de platine, et traitant la masse fondue par de l'eau chaude, qui laisse du sulfate barytique pur.

Manière de séparer l'acide vanadique des alcalis fixes. — Cette séparation est difficile à obtenir. On ne peut presque d'aucune manière dégager l'alcali de l'acide vanadique, à tel point qu'il n'en contienne plus du tout. Le mieux est de dissoudre le vanadate dans de l'acide hydrochlorique, de mettre la dissolution en digestion avec un peu de sucre, jusqu'à ce qu'elle devienne bleue, et que

l'acide vanadique se soit converti en oxide vanadique ; de précipiter ensuite ce dernier par l'ammoniaque, et de laver le précipité de vanadite ammonique avec de l'eau chargée d'un peu d'ammoniaque, dans laquelle il est insoluble. Cependant on obtient encore une trace de vanadium dans la liqueur filtrée. On évapore celle-ci, et on fait rougir le résidu sec jusqu'à ce que le chlorure ammonique soit volatilisé ; l'alcali reste alors à l'état de chlorure métallique.

XXXVII. MOLYBDÈNE.

Détermination du molybdène et de l'acide molybdique. — Aucun réactif ne peut précipiter complètement le molybdène de ses dissolutions ; la meilleure manière de le déterminer ainsi quantitativement, est celle qu'on emploie pour le tungstène. On traite sa dissolution concentrée par un excès de sulfhydrate ammonique, dans lequel se dissout le sulfure de molybdène (sulfide molybdique) qui est produit. Après avoir étendu cette dissolution d'une suffisante quantité d'eau, on y ajoute de l'acide hydrochlorique ou de l'acide acétique, et on laisse le tout reposer jusqu'à ce que l'odeur du gaz sulfide hydrique se soit dissipée. De cette manière, le molybdène se précipite à l'état de sulfure. Si on veut le griller, comme on fait à l'égard du sulfure de tungstène, et le convertir par là en acide molybdique, il faut procéder à ce grillage avec beaucoup de circonspection, parce que l'acide molybdique se sublime en partie quand on le chauffe à l'air libre jusqu'au rouge. Il vaut donc mieux calciner le sulfide molybdique qu'on a obtenu dans une petite cornue, où il perd du soufre, qui se volatilise, et où il passe à l'état de sulfure molybdique gris, d'après la quantité duquel on calcule celle de l'acide molybdique. Une méthode moins convenable consiste à sécher le sulfide molybdique sur un filtre pesé

(ce qui devrait avoir lieu dans le vide, sur de l'acide sulfurique, parce que le sulfide s'oxiderait par la dessiccation à l'air), et à en faire digérer avec de l'eau régale une certaine quantité dont le poids soit connu. Le molybdène se convertit en acide molybdique, qui reste dissous dans l'eau régale, et une partie du soufre est mise à nu, tandis que l'autre est transformée en acide sulfurique. On réunit le soufre libre sur un filtre pesé, on le fait sécher, et on le pèse. Quant à la liqueur filtrée, on en précipite l'acide sulfurique par le moyen d'une dissolution de chlorure barytique, et l'on calcule la quantité du soufre d'après celle de sulfate barytique qu'on obtient. Une fois que l'on connaît ainsi la quantité du soufre dans un poids quelconque de sulfure de molybdène, on trouve aisément celle du molybdène lui-même par la perte. On pourrait aussi déterminer la quantité du molybdène dissous en saturant la liqueur séparée du sulfate barytique par la filtration, avec de l'ammoniaque, qui précipiterait du molybdate barytique. Mais, suivant Berzelius, l'acide molybdique ne se précipite pas complètement lorsqu'on a recours à cette méthode; d'ailleurs, il reste encore à déterminer la quantité de la baryte dans le molybdate barytique qui a été produit, opération nécessaire parce qu'on ne peut pas savoir au juste quelle est la combinaison d'acide molybdique et de baryte que l'on a obtenue. On conçoit sans peine que la quantité du molybdène ne saurait être calculée d'après le poids du sulfure de molybdène qui s'est formé; car lorsqu'on précipite ce dernier d'une dissolution dans le sulfhydrate ammonique, en ajoutant un acide à la liqueur, il contient du soufre, qui se sépare en même temps que lui.

Manière de séparer l'acide molybdique des oxides métalliques. — On peut, à l'aide du sulfhydrate ammonique, séparer l'acide molybdique de la plupart des oxides métalliques dont il a été parlé jusqu'ici. On dissout la combi-

naison molybdique dans un excès d'acide, et à cette occasion je dirai qu'il n'y a qu'un petit nombre de cas où l'on doive prendre pour cela de l'acide nitrique; on rend la dissolution ammoniacale, et on la met en digestion avec un excès de sulfhydrate ammonique. Les sulfures métalliques qui se précipitent, sont séparés par la filtration de la dissolution du sulfide molybdique, qu'on précipite ensuite de la liqueur filtrée, en y versant de l'acide hydrochlorique.

Il faut également employer cette méthode lors même que le molybdène est combiné avec des oxides métalliques non précipitables d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, parce que l'acide molybdique contenu dans une dissolution acide n'est converti que lentement en sulfide molybdique brun par le gaz sulfide hydrique.

Quand la combinaison de l'acide molybdique avec un oxide métallique est difficile à décomposer par les acides, on peut la fondre, comme les tungstates, soit avec du carbonate potassique ou sodique, soit avec du bisulfate potassique, ce qui la décompose. Dans le premier cas, en traitant la masse fondue par l'eau, on obtient les oxides pour résidu, lorsqu'ils sont insolubles dans une dissolution de carbonate alcalin, tandis que l'eau dissout du molybdate alcalin et l'excès du carbonate alcalin dont on s'est servi. Dans le second cas, c'est-à-dire après la fusion avec du bisulfate potassique, presque toujours l'eau dissout la totalité de la masse fondue.

Lorsqu'il s'agit de séparer l'acide molybdique d'oxides dont les sulfures métalliques sont solubles dans un excès de sulfhydrate ammonique, la séparation offre des difficultés dont on n'est point encore parvenu à triompher.

Manière de séparer l'acide molybdique des terres et des alcalis. — Quand l'acide molybdique est combiné avec un alcali ou avec une terre, on peut d'abord traiter la dissolution par du sulfhydrate ammonique, puis en séparer du sulfide molybdique par le moyen de l'acide

hydrochlorique, et déterminer l'alcali ou la terre dans la liqueur filtrée. Mais on peut aussi décomposer le sel par l'acide nitrique, et ensuite évaporer le tout à siccité; l'acide molybdique se trouve mis à nu par là, et en traitant la masse sèche par l'eau, il reste sans se dissoudre, tandis que l'eau dissout le nitrate alcalin ou terreux. On peut aussi séparer l'acide molybdique de la chaux, de la strontane et de la baryte, en faisant digérer pendant longtemps la combinaison décomposée par un acide avec un excès d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique, ce qui sépare la terre à l'état de carbonate, tandis que l'acide molybdique reste dissous dans la liqueur alcaline.

XXXVIII. CHROME.

Détermination de l'oxide chromique. — Lorsque le chrome existe à l'état d'oxide chromique vert dans une dissolution, le meilleur réactif pour l'en précipiter est l'ammoniaque. On obtient de l'hydrate chromique, qu'on lave, sèche, calcine et pèse. Il faut prendre quelques précautions en faisant rougir l'oxide chromique, car lorsqu'on le chauffe jusqu'à un certain degré, il manifeste tout à coup un dégagement de lumière pendant lequel la projection peut causer la perte d'une certaine quantité de substance, lorsque la masse de cette dernière est un peu considérable. C'est pourquoi il est nécessaire de calciner l'oxide chromique dans un creuset de platine bien fermé avec son couvercle. La calcination le rend insoluble dans les acides.

La liqueur séparée de l'hydrate chromique par la filtration, retient encore une petite quantité d'oxide en dissolution; on obtient ce peu en évaporant la liqueur jusqu'à siccité, et versant de l'eau sur la masse sèche; l'oxide chromique reste sans se dissoudre, et on en détermine le poids.

Détermination de l'acide chromique. — Quand le chrome se trouve à l'état d'acide chromique dans une liqueur, on peut, si cette dernière est neutre, y verser une dissolution de nitrate barytique, ou, si elle est un peu acide, y ajouter une dissolution de nitrate plombique. On précipite par là du chromate barytique ou du chromate plombique, dont le second est insoluble dans des dissolutions acides très-étendues. La quantité de l'acide chromique peut être calculée d'après le poids du précipité, après qu'on l'a fait rougir. Un moyen meilleur encore de précipiter l'acide chromique consiste à verser une dissolution de nitrate mercureux dans la liqueur, après l'avoir neutralisée; on fait rougir le chromate mercureux qui résulte de là, et il reste ainsi de l'oxide chromique vert, d'après la quantité duquel on calcule celle de l'acide chromique.

Cependant on obtient un résultat plus exact lorsqu'on réduit, dans la dissolution même, l'acide chromique en oxide chromique, d'après le poids duquel on calcule la quantité de l'acide. Le meilleur moyen pour réduire l'acide chromique en oxide chromique est l'acide hydrochlorique. Si la liqueur est très-étendue, on la concentre un peu, et l'on y ajoute un excès d'acide hydrochlorique; par l'ébullition, l'acide chromique se convertit en oxide chromique, qui reste dissous dans la liqueur hydrochlorique; du chlore est mis en liberté et se dégage. On accélère la réduction en ajoutant de l'alcool; dans ce cas, c'est de l'éther chloré qui se dégage. On chauffe ensuite doucement, pour volatiliser l'alcool, puis on précipite l'oxide chromique par l'ammoniaque.

On peut aussi faire passer à travers la liqueur contenant le chromate, un courant de gaz sulfide hydrique, qui convertit l'acide chromique en oxide chromique; celui-ci reste dissous, si l'on a ajouté un acide libre à la liqueur. Pendant l'opération, il se sépare du soufre,

qu'on recueille sur un filtre, après avoir chauffé la dissolution, pour dissiper le sulfide hydrique qu'elle retenait. Ensuite on verse de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, ce qui en précipite l'oxide chromique. La réduction de l'acide chromique en oxide chromique par le gaz sulfide hydrique peut surtout être mise en usage lorsque la liqueur qui contient le chromate est fort étendue. Mais alors il est absolument nécessaire, après avoir fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, et l'en avoir saturée complétement, de la chauffer, ce qui permet au soufre de bien se séparer.

On ne parvient souvent qu'avec quelques difficultés à séparer l'oxide et l'acide chromiques d'autres substances, parce que ni l'un ni l'autre ne peut être précipité, à l'état de sulfure de chrome, soit de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, soit de dissolutions neutres par le sulfhydrate ammonique.

Manière de séparer l'oxide chromique et l'acide chromique des oxides d'antimoine, d'étain, d'or, de platine, de mercure, d'argent, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium. — On parvient sans peine à séparer l'oxide et l'acide chromiques des oxides qui peuvent être précipités d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique. Ce gaz n'exerce aucune action sur l'oxide chromique, et il convertit l'acide chromique en oxide chromique, qui reste dissous dans la liqueur acide. Il n'est guère possible, dans ce dernier cas, de calculer la quantité des oxides métalliques contenus dans la dissolution d'après le poids des sulfures métalliques qu'on obtient, parce qu'en raison de la conversion de l'acide chromique en oxide chromique, ceux-ci se précipitent mêlés avec du soufre libre.

On peut encore très-bien séparer l'oxide chromique de l'oxide plombique, en convertissant les deux oxides en chlorures métalliques, par le moyen de l'acide hydrochlorique, et traitant ensuite ces chlorures par l'alcool.

Le chlorure plombique est insoluble dans l'alcool, tandis que le chlorure chromique s'y dissout. L'ammoniaque, versée ensuite dans cette dissolution, en précipite de l'oxide chromique : cependant il faut avoir soin auparavant de chauffer doucement la liqueur, afin de volatiliser l'alcool. Si de l'acide chromique est combiné avec de l'oxide plombique, on fait bouillir la combinaison avec de l'acide hydrochlorique et de l'alcool, ce qui convertit l'acide chromique en oxide chromique, au milieu d'un dégagement d'éther chloré : l'oxide reste dissous dans l'acide hydrochlorique, tandis que le chlorure plombique ne se dissout point dans la liqueur spiritueuse. On réunit le chlorure plombique sur un filtre pesé, et on le lave avec de l'alcool faible, puis on le fait sécher, on le pèse quand il est sec, et d'après son poids, on calcule la quantité de l'oxide plombique. On peut aussi convertir ce chlorure plombique en sulfate plombique, et déterminer la quantité de l'oxide plombique de cette manière.

Il est très-facile d'analyser par cette méthode, tant le chromate plombique qui se rencontre dans le commerce, que celui qu'on trouve dans la nature et qui porte le nom de plomb rouge. Lorsqu'on traite ainsi le chromate plombique du commerce, les substances qui peuvent être mêlées avec lui, telles que du sulfate calcique et du sulfate barytique, restent avec le chlorure plombique, sans se dissoudre. Quand on analyse du plomb rouge, il est nécessaire de commencer par le réduire en poudre très-fine, au moyen de la lévigation, parce que, si l'on néglige cette précaution, l'acide hydrochlorique ne le décompose point complètement.

Quand de l'oxide argentique se trouve dans des dissolutions acides, l'acide hydrochlorique est, après le traitement des liqueurs par le gaz sulfide hydrique, le meilleur moyen qu'on puisse employer pour séparer cet oxide des oxides du chrome.

Manière de séparer l'oxide et l'acide chromiques des oxides de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse. — On éprouve des difficultés à séparer ces oxides de l'oxide et de l'acide chromiques. Quant à ceux qui sont solubles dans un excès d'ammoniaque, comme, par exemple, l'oxide zincique, on pourrait avoir recours à cet alcali pour les dégager de l'oxide chromique; mais l'expérience n'a point encore décidé si le départ serait complet par ce procédé.

La plupart de ces oxides, particulièrement l'oxide ferrique et l'oxide ferreux, peuvent être séparés de l'oxide chromique par des moyens semblables à ceux qu'on emploie quand il s'agit de séparer le zircone (p. 68) et l'acide titanique (p. 208) des oxides du fer. On ajoute à la dissolution une suffisante quantité d'acide tartrique, qui s'oppose à ce que, quand on la sursature avec de l'ammoniaque, elle laisse précipiter, soit l'oxide chromique, soit les oxides du fer. Puis on verse dans la liqueur claire du sulfhydrate ammonique, qui précipite du sulfure de fer, tandis que le réactif n'exerce aucune action sur l'oxide chromique, qui reste en dissolution. On laisse la liqueur tranquille dans un endroit un peu échauffé, afin que le sulfure de fer se dépose complètement; puis on réunit ce dernier sur un filtre, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfhydrate ammonique. Après le lavage, on le convertit en oxide ferrique par la méthode qui a été décrite p. 64. On détermine alors l'oxide chromique dans la liqueur séparée du sulfure de fer par la filtration. On n'y peut parvenir qu'en évaporant cette liqueur jusqu'à siccité, et faisant rougir le résidu sec à l'air, dans une capsule de platine tarée, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que de l'oxide chromique. Le mieux, comme il a été déjà dit p. 69, est d'exécuter cette opération en introduisant la capsule de platine dans le moufle d'un fourneau à essai, parce qu'à toute autre chaleur il est difficile de

brûler complètement le charbon de l'acide tartrique. Si l'acide tartrique était pur, l'oxide chromique qu'on obtient l'est aussi; mais si l'acide contenait de la chaux, ce qui arrive presque toujours à celui qu'on trouve dans le commerce, la totalité de cette terre reste avec l'oxide chromique. Comme l'oxide chromique est devenu par la calcination insoluble dans les acides, il est nécessaire alors de le fondre avec du carbonate potassique, dans un creuset de platine, de dissoudre la masse fondue dans un excès d'acide hydrochlorique, de faire ensuite bouillir le tout, et de précipiter l'oxide par l'ammoniaque.

On peut encore employer une autre méthode pour séparer de l'oxide chromique l'oxide ferreux, l'oxide ferrique et d'autres oxides métalliques susceptibles d'être précipités complètement par une dissolution de carbonate potassique ou sodique. On fond la combinaison de ces oxides, dans un creuset de platine, avec un excès de carbonate potassique. L'oxide chromique, par l'action de l'air, passe à un degré d'oxidation plus élevé, comme il arrive aux oxides du manganèse, et du chromate potassique se produit. Lorsque le creuset est refroidi, on traite la masse rougie avec de l'eau, dans laquelle se dissolvent le chromate potassique et le carbonate potassique qu'on a mis en excès, tandis que de l'oxide ferrique reste; on réunit ce dernier sur un filtre. On acidifie la liqueur filtrée en y ajoutant avec ménagement de l'acide hydrochlorique, et, après y avoir versé de l'alcool, on la fait bouillir jusqu'à ce que l'acide chromique soit converti en oxide chromique; on précipite alors celui-ci par l'ammoniaque. L'oxide ferrique est dissous dans de l'acide hydrochlorique, et précipité également de la dissolution par le moyen de l'ammoniaque.

Cependant il y a une foule de cas dans lesquels la combinaison d'oxide chromique n'est pas complètement décomposée par la calcination avec du carbonate alcalin,

et où une petite quantité seulement de l'oxide se convertit en acide chromique.

C'est surtout pour l'analyse de la combinaison d'oxide chromique et d'oxide ferreux qui se rencontre dans la nature, et à laquelle les minéralogistes donnent le nom de fer chromé, qu'on ne peut point employer cette méthode : car, même après avoir été réduite en poudre très-fine, au moyen de la lévigation, elle ne se décompose presque pas par la fusion avec du carbonate potassique. Lorsqu'il s'agit de la décomposer pour l'usage des arts, on la fond avec du nitrate potassique. Cependant cette méthode ne saurait guère être appliquée à des analyses quantitatives, parce que la fusion ne peut avoir lieu que dans un creuset d'or, et qu'elle ne saurait être exécutée, ni dans un creuset de platine, ni dans un creuset d'argent. Quand on veut analyser quantitativement le fer chromé, on le réduit en poudre extrêmement fine par la lévigation, et on le fond avec de l'hydrate potassique pur. Il faut alors observer les mêmes précautions que quand il est question de traiter certaines substances silicifères par l'hydrate potassique. Comme ces précautions seront décrites en détail dans le chapitre consacré au silicium, il n'est pas nécessaire de les énumérer ici. Après la fusion avec l'hydrate potassique, on traite également la masse par l'eau; celle-ci dissout le chromate potassique qui s'est formé et la potasse qu'on a mise en excès. L'oxide ferrique restant est dissous dans de l'acide hydrochlorique; ordinairement il contient encore une petite quantité de fer chromé non décomposé, qui reste quand on le traite par l'acide hydrochlorique. On recueille ce faible résidu sur un filtre, puis on en détermine le poids, qu'on déduit de celui de la quantité de fer chromé mise en expérience. On précipite l'oxide ferrique par l'ammoniaque, et on en détermine la quantité. Quant à la dissolution de chromate potassique, on réduit l'acide chromique en oxide

chromique, et on précipite également celui-ci par l'ammoniaque.

Lorsque le fer chromé contient de l'alumine, ce qui arrive fort souvent, on trouve cette terre dans la dissolution du chromate potassique, pourvu qu'on ait employé une suffisante quantité d'hydrate potassique. On acidifie la liqueur en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, et on réduit l'acide chromique en oxide chromique, dont on sépare l'alumine d'après la méthode qui sera indiquée plus loin.

Le fer oxidé qui existe dans le fer chromé ne peut point être réduit par le gaz hydrogène, même avec le secours d'une très-forte chaleur. On ne saurait donc déterminer avec précision le degré d'oxidation auquel le fer se trouve dans ce minéral, en se servant de la méthode qui a été décrite p. 75.

Manière de séparer l'oxide chromique et l'acide chromique de l'alumine. — On sépare l'oxide chromique de l'alumine par le moyen de la dissolution de potasse pure, qui dissout la terre et laisse l'oxide. Mais il est absolument nécessaire de faire bouillir long-temps les deux substances avec la dissolution de potasse, parce qu'à froid un excès de cette dernière dissout l'oxide chromique, qui ne se précipite qu'à la suite d'une ébullition prolongée. Après avoir séparé l'oxide chromique par la filtration, on obtient l'alumine de la liqueur filtrée en sursaturant cette dernière avec de l'acide hydrochlorique, et la précipitant par le carbonate ammoniacal ou par l'ammoniaque pure. S'il s'agissait de séparer l'un et l'autre de l'acide chromique et de l'alumine, il faudrait commencer par convertir le premier en oxide chromique. L'alumine se rencontre souvent avec l'oxide chromique dans le fer chromé.

Manière de séparer l'oxide chromique et l'acide chromique de la magnésie. — On ne connaît pas encore de

méthode sûre pour séparer l'oxide chromique de la magnésie. On pourrait ajouter beaucoup de chlorure ammonique à la dissolution des deux substances, et ensuite précipiter l'oxide chromique par l'ammoniaque; la magnésie resterait dissoute. Quand de l'acide chromique est combiné avec de la magnésie, il est bon de réduire le premier en oxide chromique, que l'on sépare ensuite de la magnésie.

Méthode de séparer l'oxide chromique et l'acide chromique de la chaux, de la strontiane et de la baryte. — Si l'oxide chromique est contenu avec ces terres dans des dissolutions acides, on l'en sépare par les mêmes moyens que ceux qui servent à dégager l'oxide ferrique de la chaux, de la strontiane et de la baryte. Cependant, lorsqu'on a une combinaison d'acide chromique avec une de ces terres à analyser, après l'avoir réduite en poudre fine, on la traite à chaud par de l'acide hydrochlorique auquel on ajoute de l'alcool, afin de convertir l'acide chromique en oxide chromique, qui se dissout avec la terre dans l'acide hydrochlorique. Après l'évaporation de l'alcool, on sépare l'oxide chromique de la terre. Si la combinaison était mêlée avec du sulfate calcique, strontianique ou barytique, ces sels resteraient au fond de la liqueur spiritueuse, après le traitement de la substance par l'acide hydrochlorique.

Manière de séparer l'oxide chromique et l'acide chromique des alcalis. — On sépare l'oxide chromique des alcalis, comme l'oxide ferrique de ces substances, par le moyen de l'ammoniaque. La meilleure manière d'analyser les combinaisons de l'acide chromique avec les alcalis, consiste à les traiter par l'eau, de manière à obtenir des dissolutions concentrées; on convertit l'acide chromique en oxide chromique par l'acide hydrochlorique et l'alcool, on chauffe ensuite la liqueur pour dissiper l'alcool, on précipite l'oxide chromique par l'ammoniaque, et on dé-

termine l'alcali contenu dans la liqueur filtrée, après l'avoir transformé en chlorure métallique.

Détermination des quantités de l'oxide chromique et de l'acide chromique, quand ils existent tous deux ensemble. — Quand il faut séparer l'un de l'autre de l'acide et de l'oxide chromiques, et que tous deux sont à l'état de dissolutiou, on procède de la manière suivante, d'après Maus : On ajoute à la liqueur une dissolution d'acétate plombique; il se produit un précipité de chromate plombique, tandis que l'oxide chromique reste dissous, avec l'acétate plombique qu'on a mis en excès. Cependant il ne faut pas que la liqueur contienne assez d'acide libre pour qu'il y reste un peu de chromate plombique en dissolution, à la faveur de ce dernier. L'acide acétique peut y exister en excès sans inconvénient, parce que le chromate chromique est insoluble dans cet acide.

S'il s'agit de l'analyse d'une combinaison solide d'acide et d'oxide chromiques, et qu'elle vienne d'être récemment précipitée, on peut la mettre en digestion avec une dissolution d'acétate plombique à laquelle on a ajouté un peu d'acide acétique libre. De cette manière on obtient l'oxide chromique dissous, pendant que le chromate plombique reste sans se dissoudre. On fait passer du gaz sulfide hydrique à travers la dissolution de l'oxide chromique, pour la débarrasser de l'oxide plombique qui a été mis en excès, et ensuite on précipite l'oxide chromique. Il est bon de décomposer aussi le chromate plombique, afin de déterminer combien il contient d'acide chromique. Le meilleur moyen pour cela est de recourir à l'acide hydrochlorique et à l'alcool; on sépare le chlorure plombique qui se produit, et on détermine la quantité d'oxide chromique existante dans la liqueur filtrée : elle sert à calculer celle de l'acide chromique.

XXXIX. ARSENIC.

Détermination de l'arsenic, de l'acide arsenieux et de l'acide arsenique. — On peut avoir recours à des méthodes diverses pour déterminer quantitativement l'acide arsenieux ou l'acide arsenique contenu dans une dissolution. Si, indépendamment de l'acide arsenique, la liqueur ne contient que de l'acide nitrique, et qu'il ne s'y trouve pas de substances fixes, on la mêle avec une quantité rigoureusement pesée d'oxide plombique pur, qui vienne d'être rougi au feu : puis on évapore jusqu'à siccité, et l'on fait rougir le résidu dans une petite capsule de platine tarée. On arrive à la connaissance de la quantité d'acide arsenique en déduisant le poids de l'oxide plombique qu'on a employé de celui de la masse calcinée. Mais il est nécessaire ici que l'acide arsenique ne soit accompagné, dans la dissolution, d'aucun autre acide susceptible de produire avec l'oxide plombique un sel qui puisse résister à l'action du feu. La présence de l'ammoniaque est également nuisible dans cette méthode d'analyse.

Il n'est pas facile de convertir l'acide arsenieux en acide arsenique par le moyen de l'acide nitrique seul : il n'y a que l'eau régale qui convienne pour cela. Mais comme on ne saurait arriver à la détermination quantitative de l'acide arsenique à l'aide de la méthode précédente par l'oxide plombique, lorsque la dissolution contient de l'acide hydrochlorique, le mieux est de précipiter l'acide arsenieux en faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, après y avoir ajouté un acide, et, préférablement à tout autre, de l'acide hydrochlorique. En procédant de cette manière, il se précipite des dissolutions acides étendues du sulfide arsenieux, c'est-à-dire un sulfure d'arsenic dont la composition correspond à celle de l'acide arsenieux. On fait arriver du gaz dans la

dissolution jusqu'à ce que celle-ci en soit complètement saturée, puis on laisse la liqueur en repos, dans un endroit très-modérément échauffé, jusqu'à ce que l'odeur du sulfide hydrique se soit dissipée. On parvient ainsi à précipiter les dernières traces de sulfure d'arsenic qui restent en dissolution dans une liqueur quand cette dernière est saturée de gaz sulfide hydrique. Lorsque la liqueur aqueuse de laquelle on veut précipiter l'acide arsenieux, à l'état de sulfide arsenieux, par le moyen du gaz sulfide hydrique, est étendue, on est obligé d'y ajouter de l'acide hydrochlorique.

On réunit sur un filtre pesé le sulfure d'arsenic qui a été obtenu, et on le lave : puis on le sèche à une très-douce chaleur, et on le pèse. Quand on est bien convaincu qu'il n'existait que de l'acide arsenieux dans la dissolution, on pourrait calculer la quantité de cet acide d'après celle du sulfure d'arsenic qui s'est produit; cependant, même en ce cas, on commet une erreur, due à ce que le sulfure contient plus de soufre qu'il ne devrait s'y en trouver d'après le calcul, parce qu'il est mêlé avec du soufre provenant du sulfide hydrique qui a été dissous dans la liqueur. Mais, toutes les fois qu'on présume qu'outre l'acide arsénieux il y avait un peu d'acide arsenique, il faut analyser le sulfure d'arsenic obtenu, et faire ainsi par nécessité ce que la prudence veut qu'on accomplisse aussi, d'après le motif qui vient d'être indiqué, dans le cas où la liqueur ne contenait que de l'acide arsenieux. Voici quelle est la meilleure méthode d'exécuter cette analyse : Après avoir seché et pesé le sulfure, on fait tomber tout ce qui peut se détacher du filtre dans un petit matras ou dans un verre à patte, et l'on pèse de nouveau le filtre, afin de savoir sur combien de matière on va opérer. Puis on verse dessus de l'eau régale, avec laquelle on le laisse en digestion. L'arsenic se convertit ainsi en acide arsenique : une partie du soufre se transforme en acide sulfurique, et

l'autre reste à l'état de pureté. Il faudrait faire durer trop long-temps la digestion, et renouveler souvent l'eau régale, si l'on voulait convertir tout le soufre en acide sulfurique. Aussi, dès que ce corps est réuni en quelques grumeaux, on le recueille sur un filtre pesé, et on le lave; puis on le fait sécher avec ménagement, et on le pèse. A la liqueur filtrée on ajoute une dissolution de chlorure barytique, et, d'après la quantité de sulfate barytique bien lavé qu'on obtient, on calcule celle du soufre qui s'y trouvait dissous. Les deux quantités réunies de soufre donnent celle de cette substance qui existait dans la quantité de sulfure d'arsenic sur laquelle on a opéré. La perte indique celle de l'arsenic, qui sert à calculer celle de l'acide arsenieux.

Il faut avoir soin, dans cette opération, de ne recueillir le soufre non dissous qu'après l'avoir laissé assez long-temps en digestion avec l'eau régale. La couleur du sulfure d'arsenic ne diffère pas beaucoup de celle du soufre. Cependant, avec un peu d'habitude, la teinte et l'aspect du résidu font très bien juger s'il contient ou non du sulfide arsenieux.

La même méthode sert aussi à déterminer quantitativement, par le gaz sulfide hydrique, l'acide arsenique contenu dans une dissolution, lorsqu'il n'est pas possible de le faire par l'oxide plombique, en suivant la marche qui a été tracée plus haut, lorsque, par exemple, la liqueur contient de l'acide hydrochlorique ou des substances fixes. Mais l'acide arsenique est précipité par le gaz sulfide hydrique avec infiniment plus de lenteur que l'acide arsenieux. Cette précipitation exige beaucoup plus de temps que celle d'aucune autre substance quelconque par le gaz sulfide hydrique. La quantité du sulfure d'arsenic produit qui reste dissoute dans la liqueur chargée de sulfide hydrique est bien plus considérable aussi que quand on opère sur de l'acide arsenieux. Cependant on peut aussi la précipiter jusqu'aux dernières traces, en faisant digérer le tout à une très-douce chaleur, jusqu'à ce que l'odeur

du sulfide hydrique ait disparu. Quand on sait positivement qu'il n'y a que de l'acide arsenique dans la dissolution, on pourrait calculer la quantité de cet acide d'après le poids du sulfure qui se produit, et qui, étant du sulfide arsenique, lui correspond parfaitement : cependant il ne faut pas perdre de vue que le sulfure précipité dans ce cas doit contenir un excès de soufre, provenant de la décomposition par l'air du sulfide hydrique qui a été dissous dans la liqueur. Or, comme cet excès pourrait aller souvent à quelques centièmes, il est nécessaire de soumettre le sulfure à l'analyse. On s'y prend pour cela de la même manière qu'à l'égard du sulfide arsenieux, c'est-à-dire du sulfure d'arsenic que le gaz sulfide hydrique précipite des dissolutions d'acide arsenieux.

Au lieu de faire passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la dissolution étendue, pour déterminer combien elle contient d'acide arsenieux ou d'acide arsenique, on peut procéder aussi de la manière suivante : On sursature la liqueur acide avec de l'ammoniaque, et on y ajoute une suffisante quantité de sulfhydrate ammonique, d'où résulte du sulfure d'arsenic, qui se dissout complètement et facilement dans l'excès de sulfhydrate ammonique, à quelque degré de sulfuration qu'il se trouve, c'est-à-dire qu'il soit sulfide arsenieux ou sulfide arsenique. Si la dissolution est très-concentrée, on l'étend de beaucoup d'eau, et on y ajoute avec circonspection assez d'acide hydrochlorique pour la rendre faiblement acide. Du sulfure d'arsenic se précipite alors, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. On fait digérer la liqueur à une très-douce chaleur, jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus l'odeur de sulfide hydrique, et ensuite on en sépare le sulfure d'arsenic par la filtration. Il est absolument nécessaire d'analyser ce sulfure, ainsi qu'il vient d'être dit, parce qu'il contient en mélange beaucoup de soufre provenant de la décomposition du sulfhydrate ammonique.

Lorsqu'en faisant usage de cette méthode on n'a pas ajouté une très-grande quantité d'eau à la dissolution du sulfure d'arsenic dans le sulfhydrate ammonique, avant de la décomposer par l'acide hydrochlorique, et qu'on y verse ensuite trop de cet acide, on n'obtient pas la totalité de l'arsenic à l'état de sulfure. Il vaut mieux, dans la plupart des cas, prendre de l'acide acétique, au lieu d'acide hydrochlorique, pour opérer la décomposition de la liqueur.

La méthode de précipiter les acides arsenieux et arsenique à l'état de sulfure d'arsenic, et de déterniner, d'après la quantité qu'on obtient de ce dernier, celle de l'arsenic métallique, est, avec celle de Berthier, dont je parlerai tout à l'heure, presque la seule qui donne des résultats satisfaisans. Ordinairement on précipite l'acide arsenique, par des dissolutions d'acétate ou de nitrate plombique, à l'état d'arseniate plombique, d'après le poids duquel on détermine la quantité de l'acide arsenique. Mais cette méthode procure des résultats dont on doit rarement être satisfait. D'ailleurs elle présente plus de difficultés que celle qui vient d'être décrite, quand la dissolution contient d'autres oxides métalliques. En outre, comme il est nécessaire de déterminer encore la quantité de l'acide arsenique dans l'arseniate plombique produit, si l'on veut avoir des résultats qui approchent de la vérité, cette méthode est beaucoup plus compliquée que la détermination quantitative de l'arsenic à l'état de sulfure.

Berthier a indiqué une autre méthode de déterminer quantitativement l'acide arsenique dans des liquides pouvant contenir non-seulement de l'acide nitrique et de l'acide hydrochlorique, mais encore de l'acide sulfurique et quelques substances fixes, pourvu que celles-ci ne soient pas précipitables par l'ammoniaque. On prend un poids quelconque de fer métallique pur, on le dissout à chaud dans de l'acide nitrique, on mêle la dissolution ferrique avec

la liqueur dans laquelle on doit déterminer l'acide arsenique, et on précipite le tout par un excès d'ammoniaque. Si la quantité d'oxide ferrique qu'on ajoute est assez considérable pour pouvoir former un soussel avec l'acide arsenique, cet acide se précipite en totalité, parce que l'arseniate sesquiferrique n'est ni dissous ni décomposé par l'ammoniaque. Le précipité est très-mucilagineux et difficile à laver. Cependant, lorsqu'on a employé un grand excès d'oxide ferrique, le volume du précipité s'en trouve bien augmenté, mais le lavage s'exécute plus rapidement, parce que le précipité, devenu moins mucilagineux dans la même proportion, laisse mieux passer la liqueur et l'eau de lavage. Après la dessiccation, on fait rougir le précipité. Il faut le soumettre dans les commencemens à une très-douce chaleur, parce qu'il contient un peu d'ammoniaque, qu'on volatilise de cette manière. Si on n'agissait point ainsi et qu'on élevât brusquement la chaleur, un peu d'acide arsenique pourrait être réduit en acide arsenieux par l'ammoniaque, et perdu. Si la liqueur contenait de l'acide sulfurique, il est à propos, après avoir fait rougir et pesé le précipité, de le calciner encore une fois, afin de voir s'il ne diminue plus de poids par là, car il est possible qu'une calcination trop peu prolongée n'ait pas complétement dissipé tout l'acide sulfurique.

D'après le poids du précipité calciné on trouve la quantité de l'acide arsenique qui existait dans la dissolution, car ce qu'il pèse de plus que l'oxide ferrique qu'il contient consiste en acide arsenique. Comme on connaît la quantité du fer qui est dissous, on sait aussi quelle est celle de l'oxide ferrique. Cependant il ne faut pas perdre de vue que tous les fers forgés contiennent un peu de charbon. On peut admettre que ce dernier s'élève à un demi pour cent dans le fer forgé ordinaire, dont par conséquent 100 parties ne donnent que 143,50 parties d'oxide ferrique, au lieu de 144,22.

Il faut éviter d'employer cette méthode lorsque la liqueur chargée d'acide arsenique contient des oxides métalliques qui ne sont point précipités par un excès d'ammoniaque. La dissolution ne doit contenir non plus ni chaux, ni strontiane, ni baryte. Parmi les substances fixes, il n'y a guère que les alcalis dont la présence ne nuise point.

Il est nécessaire de ne point ajouter trop peu d'oxide ferrique à la liqueur, parce que l'arseniate ferrique neutre se dissout dans l'ammoniaque. Un grand excès de cet oxide est avantageux, au contraire, ainsi que j'en ai déjà fait la remarque précédemment. On peut employer une partie de fer pour deux parties d'acide arsenique qu'on soupçonne dans la liqueur.

Cette méthode peut servir aussi à déterminer la quantité de l'acide arsenieux dans une liqueur, après qu'on l'a converti en acide arsenique par le moyen de l'eau régale.

Manière de séparer l'acide arsenieux et l'acide arsenique des oxides de chrome, de titane, d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — Ces substances n'étant pas précipitables par le gaz sulfide hydrique, c'est ce réactif qu'on emploie pour les séparer de l'acide arsenieux ou de l'acide arsenique. Il faut acidifier la dissolution étendue, but pour lequel l'acide hydrochlorique mérite la préférence dans la plupart des cas, et y faire arriver le gaz jusqu'à ce qu'elle en soit complétement saturée : ensuite on la laisse reposer, à une très-douce chaleur, jusqu'à ce que qu'elle n'exhale plus l'odeur du sulfide hydrique. On réunit sur un filtre le sulfure d'arsenic qui s'est précipité, et on le détermine de la manière qui a été décrite précédemment. Quant à la liqueur filtrée, on en sépare les autres substances. Si la dissolution contenait de l'oxide ferrique, le gaz sulfide hydrique le convertit en oxide ferreux.

Lorsque l'arsenic est allié aux métaux des oxides désignés en tête de ce paragraphe, on dissout l'alliage dans de l'a-

cide nitrique ou dans de l'eau régale, on étend d'eau la dissolution, et on la traite par le gaz sulfide hydrique. Dans ce cas, le traitement de l'alliage par l'acide nitrique est quelquefois préférable à celui par l'eau régale, attendu que l'acide nitrique ne donne guère naissance qu'à de l'acide arsenieux, tandis que l'eau régale produit principalement de l'acide arsenique, et que ce dernier est plus difficile à précipiter que l'autre par le gaz sulfide hydrique. Lorsqu'on a dissous un alliage d'arsenic à chaud dans de l'acide nitrique, on fait bien d'étendre la dissolution avec de l'eau pendant qu'elle est encore chaude, sans quoi l'aide arsenieux cristalliserait par le refroidissement.

Manière de séparer l'acide arsenieux et l'acide arsenique des oxides de mercure, d'argent, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium, ainsi que des oxides désignés dans le paragraphe précédent. — C'est avec le secours du sulfhydrate ammonique qu'on sépare les acides arsenieux et arsenique de ces oxides. Quand la dissolution est acide, on la rend ammoniacale. Ensuite on y ajoute une suffisante quantité de sulfhydrate ammonique. Lorsque l'arsenic y est fort abondant, on laisse le tout digérer pendant long-temps avec un excès de sulfhydrate ammonique, en couvrant le vase avec une plaque de verre durant toute la digestion. Il est mieux, si l'arsenic existe en grande quantité, d'exécuter la digestion à une chaleur plus forte, dans un matras qui ne soit pas hermétiquement bouché. Après le refroidissement complet, on réunit les sulfures métalliques insolubles sur un filtre, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. Ils servent ensuite à déterminer la quantité des oxides, d'après les méthodes qui ont été exposées précédemment. A l'égard de la liqueur filtrée, on l'acidifie faiblement, en y ajoutant de l'acide acétique ou de l'acide hydrochlorique, après l'avoir étendue d'une suffisante quantité d'eau, et on la laisse digérer à une douce chaleur jus-

qu'à ce quelle ne répande plus l'odeur du sulfide hydrique; à cette époque, tout le sulfure d'arsenic dissous est précipité. On le recueille sur un filtre pesé, et on en détermine le poids. Puis on détermine la quantité du soufre qu'il contient, et d'après laquelle on trouve celle de l'arsenic.

Le sulfhydrate ammonique ne sépare cependant pas complétement l'arsenic des métaux désignés en tête du paragraphe, à moins qu'on ne laisse digérer assez long-temps avec lui les sulfures métalliques qu'il n'a pas la faculté de dissoudre.

On peut aussi recourir à cette méthode pour séparer de l'acide arsenieux et de l'acide arsenique les oxides de manganèse, de fer, de zinc et de cobalt, dont les sulfures métalliques ne sont point solubles dans un excès de sulfhydrate ammonique. On la préfère quelquefois à celle qui consiste à faire traverser la dissolution acide par un courant de gaz sulfide hydrique, pour séparer l'arsenic de ces oxides. Mais, dans ce cas aussi, on doit laisser les sulfures métalliques insolubles digérer assez long-temps avec l'excès de sulfhydrate ammonique, précaution sans laquelle ils pourraient contenir encore de petites quantités de sulfure d'arsenic. Lorsqu'on emploie cette méthode pour séparer les oxides du fer des acides de l'arsenic, il arrive parfois qu'en dissolvant le sulfure de fer dans de l'acide hydrochlorique, on obtient un très-petit résidu de sulfure d'arsenic; cet effet n'a cependant pas lieu quand la digestion dans le sulfhydrate ammonique a été conduite avec la circonspection convenable.

Il arrive aussi quelquefois qu'on se sert du sulfhydrate ammonique pour séparer les alcalis et même les terres des acides de l'arsenic. Avant d'employer ce réactif, si la dissolution est acide, on la rend alcaline, en y ajoutant de l'ammoniaque. Puis on précipite le sulfure d'arsenic par le moyen de l'acide hydrochlorique, et on détermine l'al-

cali ou la terre dans la liqueur séparée de ce sulfure par la filtration.

Souvent, lorsque des arseniates métalliques sont dissous dans des acides, on précipite les oxides métalliques par la dissolution de potasse pure en excès. Mais cette méthode ne doit jamais être mise en usage quand on veut obtenir un résultat qui se rapproche de la vérité. Lors même qu'une base est précipitée complétement de ses dissolutions dans l'acide hydrochlorique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou autres acides volatils, soit par les alcalis purs, soit par les carbonates alcalins, cet effet n'a point lieu dès qu'il se trouve aussi de l'acide arsenique dans a liqueur. Verse-t-on dans celle-ci assez d'alcali pour la saturer exactement, l'arseniate se précipite; en ajoutant davantage d'alcali, le précipité contient bien une moins grande quantité d'acide arsenique, mais on ne peut presque jamais parvenir, par aucun excès quelconque d'alcali, à dépouiller complétement cet acide de sa base.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'il s'agit d'analyser des combinaisons arseniques sèches qui contiennent une base insoluble dans le carbonate alcalin, on peut séparer cette base de l'acide arsenique, en prenant un poids quelconque de la combinaison réduite en poudre très-fine, la mêlant avec trois fois son poids de carbonate potassique ou sodique sec, fondant le mélange dans un grand creuset de platine, et le faisant rougir. La masse rougie est traitée ensuite par de l'eau : celle-ci dissout l'arseniate alcalin qui s'est formé, et le carbonate alcalin qu'on a mis en excès, tandis que les oxides avec lesquels l'acide arsenique était combiné restent sans se dissoudre : on les lave, et on en détermine le poids. Cependant il vaut mieux, dans beaucoup de cas, les dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, et les précipiter par de l'ammoniaque ou autres réactifs, attendu qu'ils contiennent souvent une petite quantité de

l'alcali fixe, dont on ne saurait les débarrasser par le lavage. Après qu'on a déterminé la quantité des oxides avec lesquels était combiné l'acide arsenique, celle de celui-ci est indiquée par la perte. Cependant il est préférable d'en déterminer la quantité, dans la liqueur séparée des bases insolubles par la filtration, en ayant recours au sulfhydrate ammonique, ou, après avoir rendu cette liqueur acide, en y faisant passer un courant de gaz sulfide hydrique. Les combinaisons de l'acide arsenique avec les oxides du manganèse, du fer, du zinc, du cobalt, du nickel, du cuivre et d'autres métaux, peuvent être analysées ainsi. Néanmoins, quand la combinaison contient de l'alumine, on ne saurait séparer la terre de l'acide arsenique par cette méthode.

Quelquefois aussi on cherche à séparer l'acide arsenique des bases, et à le déterminer quantitativement, en dissolvant la combinaison qui le contient dans de l'acide nitrique, ajoutant ensuite à la liqueur une dissolution de nitrate plombique, et évaporant le tout jusqu'à siccité, avec ménagement : l'excès d'acide nitrique se volatilise par là, et l'eau avec laquelle on traite ensuite la masse sèche ne dissout que le nitrate plombique mis en excès, ainsi que les bases primitivement unies à l'acide arsenique, mais actuellement combinées avec l'acide nitrique, tandis qu'on obtient un résidu insoluble d'arseniate plombique. D'après le poids de ce dernier, on calcule la quantité de l'acide arsenique, et, à cet effet, on admet ordinairement que le sel est neutre. Cependant cette supposition manque d'exactitude : il faut au moins déterminer la quantité de l'oxide plombique dans l'arseniate plombique qu'on a obtenu. On doit aussi, pour trouver celle de la base, commencer par débarrasser la liqueur filtrée de l'oxide plombique qu'elle peut retenir en dissolution. On voit, d'après cela, que cette méthode ne mérite pas d'être employée, comme je l'ai déjà précédemment établi.

Manière de séparer l'acide arsenique de l'oxide plombique, de la baryte, de la strontiane et de la chaux. — Les bases avec lesquelles l'acide sulfurique forme des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau ou dans l'alcool faible, peuvent être séparées de l'acide arsenique à l'aide d'une méthode facile et sûre, qui permet d'en déterminer la quantité. Ces bases sont la baryte, la chaux, la strontiane et l'oxide plombique. Lorsqu'elles sont combinées avec de l'acide arsenique, et qu'on a sous forme solide la combinaison dont l'analyse doit être faite, on commence par déterminer le poids de cette dernière. Si elle contient de l'eau, il faut la faire rougir avant de la peser. On la pulvérise ensuite, et on verse dessus de l'acide sulfurique, avec lequel on la laisse digérer pendant quelque temps. Puis, si la base n'est que de la baryte seule, on ajoute de l'eau, on réunit le sulfate barytique sur un filtre, on le lave, et on en détermine le poids, d'après lequel on calcule la quantité de la baryte ; celle de l'acide arsenique est indiquée ensuite très-exactement par la perte. Si la base est de la chaux, de la strontiane ou de l'oxide plombique, après avoir décomposé la combinaison par l'acide sulfurique, on y ajoute, non pas de l'eau, mais de l'alcool, dans lequel les sulfates de ces bases sont insolubles, tandis que l'acide arsenique mis à nu et l'acide sulfurique qui a été ajouté en excès s'y dissolvent. On sépare les sulfates par la filtration, on les lave avec de l'alcool, et on en détermine le poids, d'après lequel on calcule la quantité des bases.

Cependant il est bon, avant de mettre ces combinaisons d'acide arsenique en digestion avec l'acide sulfurique, de les traiter par l'acide hydrochlorique, dans lequel les arseniates neutres et les sousarseniates sont tous solubles : les surarseniates s'y dissolvent de même, mais seulement lorsqu'ils sont secs. La plupart des surarseniates ayant pour base des terres ou des oxides métalliques, ne sont souvent point dissous par l'acide hydrochlorique concen-

tré. Ceux-là ne peuvent être décomposés qu'autant qu'on fait bouillir leur poudre avec de l'acide sulfurique concentré, dans une capsule de platine, et qu'on prolonge assez long-temps l'ébullition, sans cependant la faire durer jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit volatilisé. Lorsqu'après le refroidissement, on verse de l'eau sur la masse, elle la dissout complètement, si toutefois la base n'est point une de celles qui forment avec l'acide sulfurique des combinaisons insolubles ou peu solubles.

Manière de séparer l'arsenic d'autres métaux avec lesquels il est allié. — Quand il s'agit d'analyser une combinaison d'arsenic avec d'autres métaux, la plupart de ces derniers peuvent être séparés de l'arsenic par le moyen du chlore, en suivant la méthode que j'ai décrite p. 224 pour séparer l'antimoine des métaux dont les chlorures ne sont pas volatils. Cependant les arseniures métalliques ne sont pas à beaucoup près aussi faciles à décomposer par le chlore que les combinaisons produites par l'union des sulfures d'arsenic et d'antimoine avec d'autres sulfures métalliques, et dont le mode de décomposition par ce corps sera exposé plus loin, à l'article du *soufre*. Il est tel de ces alliages dont, lors même qu'on n'en a soumis que quelques grammes à l'analyse, et qu'on a fait passer du chlore dessus pendant un jour entier, après les avoir chauffés, une portion reste encore dans la boule de verre sans avoir subi de décomposition. Par conséquent lorsqu'on traite les chlorures non volatils par de l'eau, afin de les y dissoudre, s'ils sont solubles, on obtient un résidu produit par la portion de la combinaison qui ne s'est pas décomposée; on doit peser ce résidu, et en déduire le poids de celui de la quantité de substance qu'on a mise en expérience. La lenteur avec laquelle les arseniures métalliques se décomposent fait qu'on ne doit recourir à la méthode de les analyser par le chlore que quand les oxides des métaux ne peuvent être séparés des acides de l'arsenic ni par le gaz sulfide hy-

drique ni par le sulfhydrate ammonique. S'il est possible de les isoler à l'aide de l'un ou de l'autre de ces réactifs, on dissout l'arseniure métallique dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale.

Manière de séparer l'arsenic de l'étain. — La séparation de l'arsenic et de l'étain présente des difficultés qui jusqu'à présent n'ont pu être surmontées. On ne connaît pas encore de méthode certaine pour séparer ces deux métaux l'un de l'autre.

Manière de séparer l'arsenic de l'antimoine. — Des difficultés nombreuses se présentent également quand il s'agit de séparer l'un de l'autre l'arsenic et l'antimoine. Cependant si les deux métaux sont combinés ensemble à l'état régulin, il suffit de chauffer l'alliage, à l'abri du contact de l'air, pour dégager l'arsenic, qui passe à la distillation. Cette méthode n'est point applicable dans le cas où il s'agit de séparer l'arsenic d'autres métaux, parce qu'à la chaleur rouge ceux-ci retiennent ordinairement une partie et souvent même la totalité de l'arsenic, qu'il n'est même pas possible, à beaucoup près, de dissiper d'une manière complète par le grillage à l'air libre.

Quand on veut séparer l'antimoine de l'arsenic, le mieux est de faire rougir l'alliage dans une atmosphère de gaz hydrogène. On peut employer pour cela un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 3. Lorsque la quantité de l'arsenic est considérable dans l'alliage, il faut avoir soin que le tube postérieur, soudé avec la boule de verre *g*, n'ait pas un trop petit diamètre. Dès que l'appareil est rempli de gaz hydrogène, on chauffe la boule *g*, et l'on continue à y appliquer la chaleur jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus d'arsenic dans le tube postérieur. A l'aide d'une petite lampe à esprit-de-vin, on pousse continuellement le métal hors du tube, jusqu'à ce que celui-ci en soit débarrassé. Lorsque l'arsenic a été complètement chassé du tube, on laisse refroidir la boule de verre, sans cesser d'y

faire arriver du gaz hydrogène. Ensuite on la pèse avec l'antimoine métallique restant, et la perte indique la quantité de l'arsenic. Il est nécessaire, dans cette opération, de ne point employer une chaleur trop forte, qui volatiliserait un peu d'antimoine. Au reste, il va sans dire qu'on doit bien se garder de respirer les vapeurs arsenicales. Aussi l'expérience doit-elle être faite, non pas dans une chambre du laboratoire, mais sous le manteau de la cheminée. Presque tout l'arsenic qu'on trouve dans la nature sous le nom de cobalt gris, contient de petites quantités d'antimoine, qui peuvent être déterminées par la méthode dont on vient de lire la description.

Cependant, lorsque de l'antimoine et de l'arsenic sont dissous dans une liqueur, ou quand les deux métaux, combinés ensemble à l'état solide, sont unis encore avec d'autres substances, de manière qu'on ne puisse pas appliquer à leur analyse la méthode qui vient d'être passée en revue, il faut recourir à une autre voie pour les séparer l'un de l'autre. On étend alors la dissolution d'une suffisante quantité d'eau, après y avoir ajouté de l'acide tartrique, précaution sans laquelle l'eau lui ferait prendre un aspect laiteux. Si la combinaison qu'on examine est composée de métaux à l'état régulin, on la dissout dans de l'eau régale, on verse de l'acide tartrique dans la dissolution, et l'on y ajoute ensuite de l'eau. Puis on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur, jusqu'à ce qu'elle soit saturée, et on la chauffe ensuite très-doucement, afin que les sulfures métalliques puissent se séparer complètement. Lorsque la dissolution contient de l'acide arsenique, on reconnaît clairement qu'il se précipite en premier lieu du sulfure d'antimoine, et beaucoup plus tard du sulfure d'arsenic, en sorte qu'il se forme d'abord une couche d'un rouge orangé, qui se recouvre ensuite d'une autre couche d'un jaune clair. Il est donc nécessaire, avant de filtrer, de mêler exactement ces deux couches l'une avec l'autre,

en les remuant avec un tube de verre. La filtration s'exécute à travers un filtre pesé, sur lequel on fait sécher les sulfures à une chaleur extrêmement douce, jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus rien de leur poids. Après avoir déterminé le poids de ces sulfures, on en fait tomber une partie, la moitié environ, dans un verre à patte; puis on recommence à chauffer très-doucement le sulfure restant, avec le filtre, et on le pèse, ce qui fait connaître la quantité de substance sur laquelle on va opérer maintenant. On oxide cette substance dans le verre à patte, et avec beaucoup de circonspection, par le moyen de l'eau régale, en suivant de préférence la marche qui a été tracée p. 217 pour l'oxidation du sulfure d'antimoine. On ajoute ensuite de l'acide tartrique à la dissolution, et on l'étend d'eau. S'il s'est séparé du soufre, on en débarrasse la liqueur par la filtration, et on en détermine la quantité. Prenant alors la liqueur filtrée, on y verse une dissolution de chlorure barytique, pour en précipiter l'acide sulfurique qui s'est formé. D'après le poids du sulfate barytique, on calcule la quantité de soufre qu'il contient, et à cette quantité on ajoute celle de la portion de soufre que l'eau régale n'a point oxidée. Lorsqu'on a déterminé de cette manière le soufre dans un poids quelconque des sulfures métalliques, il est facile d'en déduire le poids collectif de l'antimoine et de l'arsenic. Une autre portion des sulfures métalliques qu'on a obtenus est traitée dans une atmosphère de gaz hydrogène, comme le sulfure d'antimoine dont on veut déterminer la quantité d'antimoine. La description de cette méthode a été donnée p. 218. On pèse une boule de verre aux deux côtés de laquelle ont été soudés des tubes de verre, et on y introduit la quantité qu'on juge convenable des sulfures métalliques secs qui ont été obtenus; ensuite on nettoie les tubes de verre très-soigneusement avec la barbe d'une plume, et on pèse de nouveau le tout, ce qui fait connaître la quantité de sulfures sur laquelle on va opérer.

L'appareil étant monté, et rempli de gaz hydrogène, on chauffe la boule d'abord peu à peu, et ensuite avec plus de force. Il commence par se dégager l'excès du soufre du sulfure d'antimoine ; puis il se sublime du sulfure d'arsenic, dont l'action du gaz hydrogène convertit une partie en arsenic métallique. On a soin de chasser tout le sublimé du tube avec la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin. Il est très-nécessaire de ne pas chauffer long-temps la boule de verre avec force, parce qu'autrement de l'antimoine pourrait se sublimer avec l'arsenic : cependant il ne faut pas non plus que la chaleur soit trop faible, car alors la réduction n'aurait pas lieu d'une manière complète. Lorsqu'on procède avec la circonspection convenable, cette méthode donne un résultat dont on doit se contenter, quoiqu'il ne soit pas parfaitement exact ; néanmoins il ne s'éloigne ordinairement de la vérité que d'un demi pour cent environ. On pèse l'antimoine qui reste. Comme on apprend ainsi quelle est la quantité d'antimoine dans les sulfures métalliques qu'on a obtenus, et qu'une autre expérience a déjà donné celle du soufre, la perte indique celle de l'arsenic.

Cette méthode est préférable à d'autres qu'on a proposées pour séparer l'antimoine et l'arsenic ou leurs oxides, et qui donne des résultats plus éloignés du la vérité. Du reste il est nécessaire que la séparation de sulfure d'arsenic et de l'antimoine ait lieu dans une atmosphère de gaz hydrogène, parce qu'à la distillation ordinaire une quantité assez considérable de sulfure d'antimoine se volatilise avec le sulfure d'arsenic.

A peine est-il nécessaire de faire remarquer que quand on met en pratique la méthode qui vient d'être décrite, il faut bien se garder de respirer les vapeurs arsenicales ; on conçoit aussi que l'opération doit être faite sous le manteau d'une cheminée, et non dans une pièce du laboratoire.

On voit que cette méthode permet de découvrir et de peser la plus petite quantité d'antimoine dans du sulfure d'arsenic plus aisément qu'une faible proportion d'arsenic dans du sulfure d'antimoine.

Ordinairement on s'y prend d'une autre manière pour séparer l'arsenic de l'antimoine. On pulvérise l'alliage, et on le traite par l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il soit complètement oxidé, puis on étend la liqueur d'eau, et par la filtration on sépare l'oxide antimonique insoluble de l'acide arsenieux dissous. On verse encore dans cette dissolution une petite quantité d'ammoniaque, avec laquelle on doit la saturer exactement, afin d'en précipiter un peu d'oxide antimonique qui a été dissous; ou bien on traite l'alliage pulvérisé par de l'eau régale, on évapore la dissolution acide jusqu'à siccité, pour dissiper l'acide nitrique et l'acide hydrochlorique, en évitant de chauffer la masse avec trop de force, et au moyen de l'eau on sépare l'acide antimonique qui s'est formé de l'acide arsenique : on sature ensuite exactement la dissolution avec de l'ammoniaque, afin d'en précipiter la petite quantité d'acide antimonique qui a pu se dissoudre. Cependant ces deux méthodes ne donnent point de résultats exacts, parce que l'oxide antimonique ou l'acide antimonieux qu'on obtient, contient une quantité assez considérable d'acide arsenieux ou d'acide arsenique. On ne peut donc pas les employer quand il s'agit d'analyses quantitatives, et il n'est avantageux d'y recourir que lorsqu'on veut examiner si des combinaisons d'antimoine contiennent de l'arsenic.

Lorsqu'on a un alliage d'arsenic et d'antimoine avec d'autres métaux, ou que les oxides d'arsenic et d'antimoine sont combinés avec ceux d'autres métaux, on dissout la combinaison dans de l'eau régale, ou, si elle est oxidée, dans de l'acide hydrochlorique, on ajoute de l'acide tartrique à la dissolution, et on l'étend d'eau. Puis on préci-

pite l'antimoine et l'arsenic par le moyen du gaz sulfide hydrique, pourvu que les autres métaux ne soient pas précipitables de dissolutions acides par ce réactif. On sépare les sulfures d'antimoine et d'arsenic par la filtration, on sursature la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, et on en précipite les autres oxides métalliques à l'aide du sulfhydrate ammonique; car la présence de l'acide tartrique empêche qu'ils puissent être précipités par d'autres réactifs. Le plus difficile alors est de précipiter le nickel, car on sait que sa précipitation par le sulfhydrate ammonique présente de grandes difficultés. Lorsqu'au contraire les métaux combinés avec l'antimoine et l'arsenic sont susceptibles d'être précipités de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, il faut avoir recours au sulfhydrate ammonique pour opérer la séparation.

Détermination des quantités de l'acide arsenieux et de l'acide arsenique, quand tous deux existent ensemble. — Lorsque l'acide arsenieux et l'acide arsenique sont contenus ensemble dans une liqueur acide, leur séparation et leur détermination quantitative présentent des difficultés dont on n'a pas encore pu triompher. Il est vrai qu'on pourrait précipiter l'arsenic par le gaz sulfide hydrique, et, en analysant le sulfure d'arsenic qu'on obtiendrait ainsi, calculer la quantité de l'oxigène et de l'arsenic qui existaient dans les deux acides pris ensemble, ce qui permettrait de calculer ensuite combien il appartenait de ces deux corps à l'acide arsenieux, et combien à l'acide arsenique; cependant on ne doit pas perdre de vue qu'un résultat obtenu de cette manière serait fort éloigné de la vérité, parce que le sulfure d'arsenic contient du soufre libre, provenant de la décomposition du sulfide hydrique qui a été tenu en dissolution dans la liqueur, ce qui frappe tout le calcul d'incertitude.

XL. TELLURE.

Détermination du tellure et de l'oxide tellurique. — Quand le tellure existe dans une dissolution à l'état d'oxide tellurique, et qu'on veut le déterminer quantitativement, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de le réduire par l'acide sulfureux. On réunit le tellure réduit sur un filtre pesé, on le sèche soigneusement à une douce chaleur, et, quand il ne perd plus de son poids, on le pèse. Il vaut mieux employer la dissolution du sulfite ammonique que celle de l'acide sulfureux. Si la dissolution du tellure est alcaline, on l'acidifie en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, et l'on y verse assez de cet acide pour que l'excès qu'on en met redissolve l'oxide qui s'était précipité dans le premier moment. On chauffe la liqueur acide dans un matras, jusqu'à ce qu'elle bouille légèrement; puis on y ajoute peu à peu une petite quantité de la dissolution de sulfite ammonique. Le tellure se sépare alors sous la forme d'une poudre noire. Il faut avoir grand soin que la liqueur contienne toujours de l'acide hydrochlorique libre. Lorsque la dissolution de l'oxide tellurique contient de l'acide nitrique, le résultat auquel on arrive est incertain, parce qu'il peut arriver que l'acide nitrique non combiné redissolve une petite quantité de tellure réduit. Pour éviter cet inconvénient, avant de verser le sulfite ammonique dans la liqueur, on y ajoute peu à peu de l'acide hydrochlorique, et on la concentre, en la faisant chauffer, jusqu'à ce que l'acide qu'on y a ajouté ait complètement décomposé l'acide nitrique; on reconnaît que la décomposition est achevée, lorsque la liqueur, soumise à l'action de la chaleur, ne répand plus qu'une odeur de gaz chloride hydrique pur, sans le moindre mélange d'odeur de chlore. On étend la dissolution concentrée d'une petite quantité d'eau, et on réduit ensuite le tellure par le moyen du sulfite ammonique.

Lorsqu'on réduit l'oxide tellurique à l'aide de l'acide sulfureux ou du sulfite ammonique, il ne faut jamais négliger, après avoir, par la filtration, séparé la liqueur acide du tellure réduit, de la chauffer encore une fois, afin de se convaincre, en y ajoutant du sulfite ammonique, que le tellure a été complètement précipité. Il arrive très-souvent que cette précipitation n'est pas complète, lorsqu'on n'a pas chauffé long-temps la dissolution de l'oxide tellurique avec le sulfite ammonique. On doit surtout ne pas négliger la précaution dont il vient d'être parlé, lorsque l'acide nitrique n'a point été détruit en totalité dans la dissolution d'oxide tellurique.

Manière de séparer l'oxide tellurique des oxides de chrome, d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — On fait passer du gaz sulfide hydrique dans les dissolutions acides étendues de l'oxide tellurique, pour le précipiter à l'état de sulfure de tellure noir. Ce moyen peut servir à le séparer des substances qui viennent d'être désignées. On réunit sur un filtre le sulfure de tellure qui s'est précipité. Si l'on a acquis la conviction qu'aucun autre sulfure métallique ne l'a accompagné dans sa précipitation, on pourrait le recueillir sur un filtre pesé, et, après l'avoir fait sécher, déterminer son poids, d'après lequel on calculerait la quantité de l'oxide tellurique. Mais souvent le sulfure de tellure contient un excès de soufre, ce qui arrive surtout lorsqu'il y avait de l'oxide ferrique dans la dissolution. Il faut alors prendre ce sulfure encore humide, avec le filtre, et le mettre en digestion dans de l'eau régale; le tellure s'oxide, tandis que le soufre se sépare en partie, et, en partie aussi, se transforme en acide sulfurique. On prolonge la digestion jusqu'à ce que le soufre mis en liberté ait acquis une couleur parfaitement jaune : alors on filtre la dissolution, on détruit l'acide nitrique qui s'y trouve en y ajoutant une suffisante quantité d'acide hy-

drochlorique, et on réduit le tellure par le moyen du sulfite ammonique.

Lorsque du tellure métallique est combiné avec les métaux des oxides qui ne sont pas précipités d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, on dissout l'alliage dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale, et, après avoir étendu d'eau la dissolution, on la traite par le gaz sulfide hydrique. Il faut employer de l'acide nitrique fort pour dissoudre la combinaison, parce qu'il pourrait arriver quelquefois, en la traitant par de l'acide nitrique faible, qu'il s'opérât un léger dégagement de gaz telluride hydrique.

Le gaz sulfide hydrique n'est pas le seul réactif auquel on puisse avoir recours pour séparer l'oxide tellurique des oxides métalliques inscrits en tête de ce paragraphe; la séparation s'exécute plus aisément encore à l'aide de l'acide sulfureux ou du sulfite ammonique, lorsqu'il s'agit de liqueurs acides, parce que ces réactifs ne précipitent pas les oxides en question. Quand on a dissous dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale les combinaisons du tellure métallique avec les métaux de ces oxides, il suffit, avant d'opérer la précipitation du tellure, de veiller à ce que l'acide nitrique soit détruit aussi complètement que possible dans la dissolution par l'acide hydrochlorique. On sépare ensuite le tellure par la filtration, et on précipite les oxides de la liqueur filtrée, en suivant les méthodes qui ont été indiquées précédemment.

Manière de séparer l'oxide tellurique des oxides de mercure, d'argent, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium. — On sépare l'oxide tellurique de ces oxides par le moyen du sulfhydrate ammonique. On ajoute un excès de ce réactif à la dissolution, qui doit avoir été préalablement sursaturée avec de l'ammoniaque, et on laisse le tout digérer pendant long-temps à une douce chaleur. Le sulfure de tellure se dissout ainsi, tandis que les sulfures des autres métaux restent sans se dissoudre.

Quoique le sulfure de tellure soit très-soluble dans le sulfhydrate ammonique, il est bon de laisser digérer long-temps à une très-douce chaleur, dans un excès de ce sel, les sulfures métalliques qui y sont insolubles.

Quand du tellure métallique est combiné avec les métaux des oxides en question, on dissout la combinaison dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale, puis on sursature la liqueur avec de l'ammoniaque, et on la traite comme il vient d'être dit. On précipite le sulfure de tellure de sa dissolution dans le sulfhydrate ammonique, au moyen d'acide hydrochlorique très-étendu, ou d'acide acétique; on réunit ce sulfure sur un filtre, on l'oxide en le traitant par l'eau régale, et on réduit le tellure dans la liqueur, en suivant la marche qui a été tracée plus haut.

On peut, du reste, employer aussi la même méthode pour séparer de l'oxide tellurique les oxides de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse.

L'oxide tellurique tenu en dissolution avec quelques uns des oxides énumérés en tête de ce paragraphe, peut également en être séparé au moyen de l'acide sulfureux ou du sulfite ammonique, lorsque les oxides ne sont point susceptibles d'être réduits par là, ou ne forment pas, comme il arrive à l'oxide plombique, des combinaisons insolubles avec l'acide sulfurique qui se produit. Il n'y a donc, parmi les oxides en question, que ceux de bismuth et de cadmium dont on puisse séparer ainsi l'acide tellurique.

Il existe une méthode facile de séparer l'oxide tellurique et l'oxide argentique l'un de l'autre, quand ils sont dissous tous deux dans de l'acide nitrique ou dans un autre acide. Elle consiste à recourir à l'acide hydrochlorique, qui, lorsque la dissolution est étendue, précipite complètement l'oxide argentique à l'état de chlorure argentique. Après avoir réuni ce dernier sur un filtre, on ré-

duit l'oxide tellurique dans la liqueur filtrée, en suivant la méthode qui a été décrite précédemment.

Une combinaison métallique d'argent et de tellure qu'on veut soumettre à l'analyse, doit être dissoute dans de l'acide nitrique pur. La dissolution s'opère aisément avec le secours de la chaleur. Lorsqu'elle est complète, on étend d'eau la liqueur, et on se hâte d'en précipiter l'oxide argentique, à l'état de chlorure argentique, par le moyen de l'acide hydrochlorique, parce que si on laissait la dissolution nitrique en repos pendant quelque temps, il s'y formerait des cristaux d'une combinaison d'oxide tellurique et d'oxide argentique.

Manière de séparer le tellure métallique d'autres métaux. — Quand le tellure est combiné avec des métaux régulins, on parvient très-bien à le séparer d'un grand nombre d'entre eux par le moyen du chlore. On prend un poids quelconque de la combinaison qu'il s'agit d'analyser, et on la chauffe dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 2, en faisant arriver un courant de chlore sur elle. De cette manière il passe à la distillation du chlorure de tellure, tandis que les chlorures des autres métaux, qui ne sont pas volatils, restent. Si le courant de chlore qui passe sur le tellure échauffé est fort, il se produit du chlorure de tellure blanc; mais si le courant est faible, et la chaleur appliquée à la combinaison un peu forte, on obtient du chlorure de tellure noir, qui passe à la distillation sous la forme de vapeurs violettes. On dirige ce chlorure dans un flacon contenant de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique. Le chlorure noir se dissout complétement dans cette liqueur, tandis que, quand on le traite par l'eau pure, il se sépare de l'oxide tellurique. Mais le chlorure de tellure blanc se dissout dans de l'eau mêlée d'acide hydrochlorique en laissant un résidu de tellure métallique noir; traité par l'eau seule, il donnerait, en se décomposant, un mélange

d'oxide tellurique et de tellure métallique. Quand l'opération est terminée, qu'il ne se dégage plus de chlorure de tellure, et que tout l'appareil est refroidi, on réduit par l'acide sulfureux ou par le sulfite ammonique l'oxide tellurique dissous dans le liquide du flacon. Si auparavant du tellure métallique s'était séparé dans cette liqueur, il ne serait pas nécessaire de l'enlever par la filtration avant de réduire l'oxide tellurique dissous. Quant aux métaux des chlorures métalliques non volatils, on les analyse d'après les méthodes qui ont été décrites précédemment.

Cette méthode peut être employée pour séparer le tellure non-seulement de la plupart des métaux qui ont été nommés jusqu'ici, mais encore de l'or, avec lequel on le rencontre combiné dans la nature.

Manière de séparer le tellure de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. — On ne sait pas encore bien comment on pourrait s'y prendre pour séparer quantitativement le tellure de ces métaux. L'arsenic, soit lorsqu'il est combiné à l'état de régule avec du tellure, soit lorsque du sulfure d'arsenic est combiné avec du sulfure de tellure, peut être séparé, d'après Berzelius, par la simple distillation : il reste alors du tellure métallique, parce que le sulfure de tellure lui-même perd son soufre à la chaleur ; cependant il peut aisément arriver qu'un peu de tellure se volatilise avec l'arsenic. On n'a point encore examiné s'il était possible, à l'aide de l'acide sulfureux ou du sulfite ammonique, d'isoler l'oxide tellurique des oxides de ces métaux, dans des dissolutions contenant un excès d'acide hydrochlorique.

XLI. SÉLÉNIUM.

Détermination du sélénium et de l'acide sélénieux. — Quand du sélénium existe à l'état d'acide sélénieux dans une dissolution, la meilleure manière de le déterminer consiste à se servir de l'acide sulfureux employé comme

dans le cas où il s'agit du tellure. Après avoir acidifié la liqueur qui contient l'acide sélénieux, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, on y verse une dissolution de sulfite ammonique. Le sélénium se réduit par là sur-le-champ dans la plupart des cas, et se sépare sous la forme d'une poudre d'un rouge de cinabre, qui reste pendant très-long-temps en suspension dans la liqueur; mais, quand on chauffe cette dernière jusqu'à l'ébullition, le sélénium réduit se resserre en un très-petit volume, et se colore en noir. Si alors l'addition d'une nouvelle quantité de sulfite ammonique ne produit plus de coloration en rouge, on réunit le sélénium réduit sur un filtre pesé, et on le lave; puis on le fait sécher avec une extrême circonspection, et quand son poids ne diminue plus, on en détermine la quantité.

Il arrive souvent néanmoins que l'acide sulfureux opère plus lentement la réduction du sélénium. Dans tous les cas, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est, après que le métal s'est séparé, d'agir exactement comme on fait quand on réduit l'oxide tellurique par l'acide sulfureux, c'est-à-dire d'ajouter à la liqueur une nouvelle quantité de sulfite ammonique, de laisser le mélange en repos pendant quelque temps, et de le chauffer ensuite une seconde fois jusqu'à l'ébullition; s'il ne se précipite plus de sélénium, on peut être certain que ce corps avait déjà été réduit en totalité la première fois.

Lorsqu'une dissolution dans laquelle on doit déterminer l'acide sélénieux, contient en même temps de l'acide nitrique, il faut, avant d'ajouter le sulfite ammonique, décomposer complètement celui-ci par l'acide hydrochlorique. Pour y parvenir, on chauffe la liqueur sur un bain de sable, puis on y ajoute peu à peu de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Ensuite, on précipite le sélénium par le sulfite ammonique.

Détermination de l'acide sélénique. — Quand le sélénium existe à l'état d'acide sélénique dans une liqueur, on ne peut pas, d'après Mitscherlich, le réduire par l'acide sulfureux. Il faut alors faire bouillir la dissolution avec de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. L'acide hydrochlorique réduit l'acide sélénique en acide sélénieux, qu'on peut, à son tour, réduire ensuite par l'acide sulfureux, ou par le sulfite ammonique, dont on ajoute peu à peu la dissolution à la liqueur acide.

Cependant, comme on parvient difficilement, avec l'acide hydrochlorique, à réduire les dernières traces d'acide sélénique en acide sélénieux, il vaut mieux précipiter le premier de ces deux acides, à l'état de séléniate barytique, par le moyen d'une dissolution de nitrate barytique. Le séléniate ainsi produit est aussi insoluble dans les acides libres étendus que le sulfate barytique. C'est pourquoi il convient, quand la liqueur tient un séléniate en dissolution, de l'acidifier en y ajoutant un peu d'acide nitrique, et d'y verser ensuite une dissolution de nitrate barytique. Le séléniate barytique qu'on obtient est rougi au feu, comme le sulfate barytique; après la calcination, on le pèse, et, d'après son poids, on calcule la quantité de l'acide sélénique. Cependant il faut, dans ce cas, avoir acquis la conviction que la totalité du sélénium est à l'état d'acide sélénique dans la liqueur; car, comme le sélénite barytique est soluble dans l'acide nitrique libre, ce sel resterait en dissolution.

Manière de séparer l'acide sélénieux et l'acide sélénique des oxides de chrome, d'urane, de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse, des terres et des alcalis. — L'acide sélénieux étant précipité par le gaz sulfide hydrique, de dissolutions acides, à l'état de sulfide sélénieux, qui a une couleur jaune, ce réactif est un moyen qu'on peut employer pour séparer aisément le sélénium des oxides en question, lorsqu'il existe à l'état

d'acide sélénieux dans une liqueur. Le sulfide sélénieux qu'on obtient est retiré tout humide encore du filtre; on verse dessus de l'eau régale, et on l'y laisse digérer jusqu'à ce que le sélénium soit complètement dissous et qu'il reste tout au plus un faible résidu de soufre. Cependant il vaut mieux opérer une dissolution complète au moyen de l'acide nitrique fumant, parce qu'il pourrait arriver que le soufre non dissous retînt encore du sélénium. On fait ensuite digérer la dissolution avec de l'acide hydrochlorique, jusqu'à ce que l'acide nitrique soit totalement détruit, puis on l'étend d'une petite quantité d'eau, et on en précipite le sélénium par le sulfite ammonique. Néanmoins, comme les substances désignées en tête du paragraphe ne sont point réduites par l'acide sulfureux, il est souvent préférable de commencer par précipiter le sélénium de la dissolution acide, en versant du sulfite ammonique dans celle-ci, et, après avoir recueilli le métal sur un filtre, de déterminer les autres substances dans la liqueur filtrée.

Lorsque les métaux des oxides en question sont combinés à l'état régulin avec du sélénium, on dissout à chaud la combinaison dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale. Il est vrai que, par cette méthode, les métaux s'oxident avant le sélénium; mais, en prolongeant la digestion, celui-ci se dissout également d'une manière complète. Avant d'ajouter ensuite du sulfite ammonique à la dissolution, il faut détruire l'acide nitrique par l'acide hydrochlorique.

Lorsque, au contraire, au lieu d'acide sélénieux, c'est de l'acide sélénique qui se trouve combiné avec des alcalis, des terres, ou les oxides métalliques dont il s'agit, la séparation du sélénium ne peut être obtenue ni par l'acide sulfureux, ni par le gaz sulfide hydrique, parce que ces deux réactifs sont sans action sur l'acide sélénique. Il faut alors, ou faire bouillir la dissolution avec de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce que l'acide sélénique soit con-

verti en acide sélénieux; ou bien, ce qui vaut mieux, on y verse du nitrate barytique pour en précipiter immédiatement l'acide sélénique à l'état de séléniate barytique, d'après le poids duquel on détermine la quantité de l'acide.

Si la combinaison d'acide sélénique dont on doit faire l'analyse est insoluble dans l'eau et les acides, comme il arrive, par exemple, au séléniate barytique, il faut la faire bouillir avec de l'acide hydrochlorique, pour convertir l'acide sélénique en acide sélénieux. Les sélénites insolubles dans l'eau étant solubles dans les acides, la réduction est complète quand la combinaison se trouve dissoute dans l'acide hydrochlorique.

Manière de séparer l'acide sélénieux et l'acide sélénique des oxides de mercure, d'argent, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium. — On sépare l'acide sélénieux de ces oxides au moyen du sulfhydrate ammonique. Si la combinaison est insoluble, on cherche à la dissoudre dans un acide. On sursature ensuite la liqueur avec de l'ammoniaque, et on y verse du sulfhydrate ammonique; ce réactif dissout le sulfide sélénieux, tandis que les sulfures des autres métaux se précipitent. Cette manière de séparer le sélénium de la plupart des métaux qui viennent d'être nommés, mérite la préférence sur celle qui consiste à employer l'acide sulfureux, parce que les oxides de plusieurs de ces métaux sont réduits par l'acide sulfureux. Lorsqu'une dissolution nitrique contient de l'acide sélénieux et de l'oxide plombique, on ne doit avoir recours qu'au seul sulfhydrate ammonique pour détruire la combinaison; car si on précipitait l'oxide plombique par du carbonate ammoniacal, le précipité, dans le cas même où l'on aurait mis un grand excès de ce dernier, contiendrait encore de l'acide sélénieux. Lors même qu'on se sert d'acide sulfurique pour précipiter l'oxide plombique de la dissolution, il faut, si l'on veut obtenir la totalité du sulfate plombique, évaporer la dissolution

jusqu'à siccité, et chauffer la masse sèche jusqu'à ce qu'on en ait complètement éloigné tout l'acide libre, tant l'acide sélénieux que l'acide sulfurique qui a pu être mis en excès. C'est pourquoi, en procédant de cette manière à l'analyse, on ne peut point déterminer la quantité du sélénium.

Dans les analyses au moyen du sulfhydrate ammonique, on procède de la même manière que quand il s'agit de séparer les oxides de l'antimoine et de l'arsenic des oxides métalliques signalés en tête du paragraphe; on trouvera la description de la marche à suivre p. 222 et p. 253. Quoique le sulfide sélénieux se dissolve aisément dans le sulfhydrate ammonique, il est bon cependant d'en ajouter un excès à la dissolution sursaturée d'ammoniaque, et d'y laisser les métaux digérer pendant long-temps à la chaleur. On réunit ensuite sur un filtre les sulfures métalliques qui ne se sont pas dissous, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfhydrate ammonique; puis on détermine la quantité des métaux qui y sont contenus, d'après les méthodes qui ont déjà été indiquées précédemment. On acidifie la dissolution dans le sulfhydrate ammonique avec de l'acide hydrochlorique étendu, ou avec de l'acide acétique, ce qui précipite du sulfide sélénieux, lorsque la liqueur contenait de l'acide sélénieux. On réunit ensuite le sulfide sélénieux sur un filtre, et on l'oxide, encore humide, par l'eau régale, après quoi on ajoute du sulfite ammonique à la liqueur, pour réduire le sélénium, comme il a été dit plus haut.

Si c'est du mercure qu'on sépare ainsi du sélénium, il est nécessaire d'attendre le refroidissement complet pour filtrer la dissolution de sulfide sélénieux, et le débarrasser ainsi du sulfure de mercure.

Au reste, on peut également employer cette méthode pour séparer le manganèse, le fer, le zinc et le cobalt du sélénium.

Cependant si la dissolution contient, non de l'acide

sélénieux, mais de l'acide sélénique combiné avec les oxides métalliques dont il s'agit ici, après avoir précipité ces derniers par le sulfhydrate ammonique, et avoir séparé par la filtration les sulfures métalliques insolubles qui se sont produits, on ne peut pas précipiter de sulfide sélénieux en versant un acide étendu dans la liqueur, parce que l'acide sélénique n'est point converti en sulfide sélénieux par le sulfhydrate ammonique. Mais, la dissolution étant acide, on en précipite l'acide sélénique par le nitrate barytique, ainsi qu'il a été dit précédemment, et on le détermine comme séléniate barytique, ce qui fait qu'il n'est point nécessaire de séparer les bases de l'acide sélénique par le moyen du sulfhydrate ammonique. Si la combinaison de l'acide sélénique avec les oxides métalliques en question, qui ne peuvent être précipités de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, est soluble dans l'eau, après les y avoir dissous, on précipite l'acide sélénique de la liqueur par une dissolution de nitrate barytique. Mais on peut aussi avoir recours au gaz sulfide hydrique, au moyen duquel on précipite les oxides, à l'état de sulfures métalliques, puisque l'acide sélénique n'est point converti en sulfide sélénieux par ce gaz; l'acide sélénique reste ensuite dissous, et on le détermine dans la liqueur qui a été séparée des sulfures métalliques par la filtration. Cependant, lorsqu'on emploie cette méthode, il ne faut point ajouter d'acide hydrochlorique à la dissolution, attendu qu'un peu d'acide sélénique pourrait être converti en acide sélénieux, qui donnerait naissance à du sulfide sélénieux quand on viendrait à faire passer du gaz sulfide hydrique à travers la liqueur.

Cette méthode peut surtout être mise en usage pour l'analyse de séléniates qui sont insolubles dans l'eau, et dont les bases sont converties en sulfures métalliques par le gaz sulfide hydrique, cas dans le quel se trouve par exemple le séléniate plombique. On met la combinaison pulvérisée

dans un verre, avec de l'eau, et l'on fait traverser celle-ci part un courant de gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'elle n'en absorbe plus : on sépare le sulfure de plomb par la filtration, et l'acide sélénique se trouve dans la liqueur.

Manière de séparer le sélénium des métaux. — Les combinaisons du sélénium avec des métaux sont dissoutes dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale; le métal se convertit par là en oxide, et le sélénium en acide sélénieux. Il ne se produit pas d'acide sélénique. On a recours aux méthodes précédemment décrites, pour séparer l'acide sélénieux des oxides métalliques, dans la dissolution.

On peut très-bien encore séparer le sélénium des métaux en faisant passer du chlore gazeux sur la combinaison, et séparant ensuite par la distillation le chlorure de sélénium, qui est volatil, des autres chlorures métalliques, qui ne le sont pas. On réussit bien mieux et beaucoup plus rapidement à décomposer par le chlore les séléniures que les antimoniures et les arséniures métalliques, ce qui fait que l'emploi de cette méthode est fort à conseiller dans les analyses de séléniures métalliques. On se sert pour cela d'un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 2. Il est bon que le tube de verre soudé avec la boule *e*, et courbé à angle droit, n'ait pas un trop petit diamètre. On prend un poids quelconque du séléniure, on introduit cette masse dans la boule de verre *e*, on monte l'appareil, et, quand il est totalement rempli de gaz chlore, on chauffe la boule à l'aide de la plus petite flamme qu'on puisse produire avec une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air; aussitôt que le chlorure de sélénium commence à se produire, il se volatilise sur-le-champ. D'abord on voit paraître un liquide oléagineux et jaune orangé, qui est du chloride sélénieux, et qui coule par le tube dans le flacon *k*, au tiers plein d'eau; là, ce chlorure subit une décomposition ayant pour résultat de mettre en évidence du sélénium, qui se redissout bien ensuite, en grande partie,

dans la liqueur, par l'effet du courant de chlore auquel elle livre passage, mais dont cependant une faible quantité reste souvent au fond du vase sous la forme de petits globules. Plus tard il ne se forme que du chloride sélénique, qui se condense dans le tube courbé à angle droit, et qui pourrait l'obstruer s'il était trop étroit : de là vient qu'il est nécessaire de présenter fréquemment la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin à ce tube, afin de chasser vers le flacon le chlorure qui s'y est déposé.

La plupart des séléniures métalliques sont si aisément décomposés par le gaz chlore, qu'une demi-heure déjà après que l'appareil entier est plein de ce dernier, tout le sélénium se trouve complètement converti en chlorure, lorsqu'on opère sur une quantité de combinaison qui s'élève à quelques grammes. L'opération est terminée quand, au moyen de la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, on a chassé autant que possible le chloride sélénique de la boule, et qu'on voit qu'il ne s'en forme plus de nouveau. On laisse alors la boule refroidir peu à peu : après le refroidissement, on coupe avec une bonne lime la portion du tube dans laquelle se trouve encore du chloride sélénique, et l'on fait tomber celui-ci dans le flacon *k*, qu'ensuite on bouche promptement.

Les chlorures métalliques restés dans la boule sont analysés ensuite d'après les méthodes que j'ai déjà indiquées précédemment. Lorsqu'il n'y avait que du plomb combiné avec le sélénium, il est bon de commencer par peser la boule de verre avec le chlorure plombique, et ensuite de la peser seule, ce qui fait connaître le poids de ce dernier. Mais, en présence du cuivre, il est inutile de déterminer le poids des chlorures métalliques. Si la combinaison contenait du fer, une partie du chlorure ferrique se trouve avec les chlorures non volatils, tandis que l'autre s'est volatilisée avec le chloride sélénique.

On fait chauffer le liquide du flacon *k* jusqu'à ce que

le chlore libre se soit volatilisé; ensuite on y ajoute de l'acide hydrochlorique, et on précipite le sélénium par le sulfite ammonique. Cependant, quelque facile qu'il soit de précipiter complètement le sélénium d'une dissolution d'oxide sélénieux, au moyen de l'acide sulfureux, la précipitation s'effectue avec peine quand un courant de gaz a traversé long-temps une dissolution aqueuse de chloride sélénique. La dissolution d'acide sélénieux prend une teinte rouge de cinabre quelques instans après qu'on y a ajouté l'acide sulfureux; mais souvent ce dernier n'y fait pas naître sur-le-champ le moindre précipité, ce qui prouve qu'il a dû se produire de l'acide sélénique. Il faut une longue ébullition avec de l'acide hydrochlorique pour que le sulfite ammonique précipite complètement le sélénium. On est obligé de conserver long-temps encore la liqueur séparée par la filtration du sélénium réduit, de la faire bouillir une seconde fois avec de l'acide hydrochlorique, et d'y ajouter ensuite du sulfite ammonique, pour voir si la totalité du sélénium a été réduite. Lorsque le séléniure contient du fer, on détermine, dans la liqueur séparée du sélénium par la filtration, la quantité de ce métal qui, pendant l'analyse, a distillé avec le chloride sélénique.

Il y a surtout de l'avantage à employer cette méthode analytique quand le séléniure contient du plomb. Seulement il est nécessaire, dans ce cas, de ne chauffer la combinaison qu'avec beaucoup de ménagement, tandis qu'on la traite par le chlore, parce qu'autrement un peu de chlorure plombique pourrait se volatiliser avec le chlorure de sélénium.

Manière de séparer le sélénium du tellure, de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. — Pour séparer le sélénium de ces métaux, qui sont bien susceptibles d'être précipités de leurs dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, mais dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate ammonique et les chlorures volatils comme

celui de sélénium, on pourrait convertir le sélénium en acide sélénique, sur lequel le gaz sulfide hydrique n'aurait aucune action. Magnus propose le procédé suivant pour séparer le sélénium du tellure et de l'arsenic : On fond la combinaison avec du nitrate potassique, dans un petit creuset de porcelaine, sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air ; de là résultent une combinaison d'oxide tellurique et de potasse, de l'arseniate potassique et du séléniate potassique. Après avoir dissous la masse fondue dans de l'eau, on pourrait acidifier la dissolution en y ajoutant un acide, en ayant soin néanmoins de ne pas prendre l'acide hydrochlorique, et ensuite précipiter le tellure et l'arsenic par le gaz sulfide hydrique.

Détermination des quantités de l'acide sélénieux et de l'acide sélénique, quand ils existent tous deux ensemble. — Il est facile de déterminer la quantité de l'acide sélénique et celle de l'acide sélénieux, quand ils se trouvent contenus tous deux ensemble dans une dissolution. On détermine d'abord celle de l'acide sélénieux par le moyen du gaz sulfide hydrique ou de l'acide sulfureux ; puis on détermine l'acide sélénique comme séléniate barytique, ou bien après l'avoir réduit en acide sélénieux par l'acide hydrochlorique.

XLII. SOUFRE.

Détermination du soufre. — La détermination quantitative du soufre peut être faite avec une grande facilité : on convertit ce corps en acide sulfurique, que l'on précipite par un sel barytique, et d'après le poids du sulfate barytique qu'on obtient, on calcule la quantité du soufre. Pour arriver à ce but, on fait ordinairement digérer la combinaison du soufre dans de l'acide nitrique ou dans de l'eau régale ; il s'oxide et se dissout dans l'acide. C'est toujours en acide sulfurique, et jamais en un degré moins élevé d'oxidation, que le soufre est converti par l'acide en

excès qu'on fait agir sur lui : cependant il faut beaucoup d'acide, et une très-longue digestion à chaud, pour que sa transformation soit complète. Dans presque tous les cas, le métal combiné avec le soufre s'oxide bien avant lui : ordinairement l'oxide produit est déjà dissous en totalité, que la plus grande partie du soufre ne l'est point encore : on le trouve, après une longue digestion à chaud, sous la forme de grumeaux jaunes aglutinés, et au bout d'un laps de temps plus court, sous celle d'une poudre jaune, au fond du vase. Comme l'oxidation complète du soufre exigerait trop de temps, on étend d'eau la dissolution, après que ce corps s'en est séparé avec la couleur jaune qui le caractérise, et on le réunit sur un filtre exactement pesé; on le lave bien, et on le dessèche à une chaleur aussi douce que possible, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids. Quant à la liqueur qui a été séparée par la filtration, on précipite l'acide sulfurique qui s'est produit en y versant une dissolution de chlorure barytique, et d'après le poids du sulfate barytique, on calcule la quantité de soufre qu'il contient. La somme des deux quantités de soufre réunies indique combien il existait de ce corps dans la substance qu'on a analysée.

Lorsqu'on oxide par de l'acide nitrique fumant une substance dans la composition de laquelle il entre du soufre, l'action est beaucoup plus violente que si l'on s'était servi d'un acide plus faible ou d'eau régale. Quand on pulvérise la combinaison de soufre, et qu'ensuite on la traite par un excès suffisant d'acide nitrique fumant, il ne s'en sépare ordinairement pas de soufre, mais la totalité de celui-ci est convertie en acide sulfurique. Cependant on ne se sert pas toujours de l'acide nitrique fumant, parce que son emploi exige beaucoup de circonspection. Afin de prévenir alors qu'un peu de la combinaison se perde par l'effet de la projection, le mieux est de mettre cette substance dans un matras, et de verser dessus l'acide fumant par petites por-

tions, à la faveur d'un entonnoir; on a soin de n'en mettre une nouvelle quantité que quand la réaction violente qu'il excite chaque fois est apaisée. On ajoute ensuite beaucoup d'eau à la masse oxidée, et si tout le soufre s'est dissous, on précipite l'acide sulfurique qui s'est formé par une dissolution de chlorure barytique.

Une autre manière plus sûre de procéder, pour oxider la combinaison de soufre qu'on veut analyser, consiste à réduire cette substance en poudre, à la peser dans un petit tube de verre d'un assez grand diamètre et effilé à l'une de ses extrémités, à l'introduire dans un flacon qui contienne une quantité convenable d'acide nitrique fumant, et à fermer sur-le-champ ce flacon avec un bouchon de verre qui s'y adapte bien. Le flacon doit avoir une assez grande capacité, sans quoi la vive action de l'acide sur la combinaison pourrait le briser ou en faire sauter le bouchon. Quand la réaction a cessé, on chauffe le flacon, après l'avoir débouché.

Le sulfate barytique qu'on obtient dans ces opérations, est plus difficile à laver qu'il n'a coutume de l'être, parce qu'en présence de l'acide nitrique et d'un excès du réactif barytique, il s'est précipité en même temps que lui un peu de nitrate barytique, dont on ne peut le débarrasser que par le lavage avec de l'eau chaude. Il arrive quelquefois, en lavant ce sulfate barytique, qu'après que la liqueur acide a passé claire au travers du filtre, l'eau de lavage le traverse laiteuse. Dans beaucoup de cas, on évite cet effet en se servant au commencement d'eau chaude à laquelle ont été ajoutées quelques gouttes d'acide hydrochlorique. Cependant il faut toujours avoir soin, après la filtration du liquide acide clair, de recevoir l'eau de lavage dans un autre vase, afin de n'être pas obligé, si elle passe trouble, de refiltrer une grande quantité de liqueur. Très-souvent l'eau de lavage trouble ne s'éclaircit qu'après plusieurs filtrations successives; de petites quantités de sulfate ba-

rytique, qu'elle tenait en suspension, ne se déposent qu'au bout de quelque temps.

Le reste de l'analyse, dans les cas où il s'agit de combinaisons ordinaires de soufre, est fort simple : il n'y a plus qu'à déterminer, dans la liqueur filtrée, les autres oxides dissous par l'acide nitrique ou par l'eau régale. Mais comme la baryte en excès, qu'on a employée pour précipiter l'acide sulfurique, serait capable d'induire en erreur, le mieux est de commencer par en débarrasser la liqueur. C'est pourquoi on ajoute de l'acide sulfurique à cette dernière; il faut cependant éviter d'en mettre un grand excès; on réunit ensuite sur un filtre le sulfate barytique qui s'est produit, et on le jette après l'avoir lavé. Le lavage de ce sulfate s'exécute aisément, parce qu'il ne peut point être mêlé avec du nitrate barytique. Ces préliminaires terminés, on précipite les oxides contenus dans la combinaison.

Manière de séparer le soufre du cuivre, du cadmium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse. — La plupart des combinaisons du soufre avec des métaux peuvent être analysées d'après la méthode dont on vient de lire la description. Celles de ce corps avec le cuivre, le cadmium, le nickel, le cobalt, le zinc, le fer et le manganèse, sont toutes traitées comme il a été dit. Cependant il en est plusieurs, notamment les combinaisons du soufre avec le manganèse, et aussi quelques unes de celles avec le fer, qui ne peuvent être mises en contact qu'avec de l'acide nitrique un peu fort, et autant que possible chaud, ou avec de l'eau régale forte et chaude. Si l'on employait un acide très-faible, il pourrait aisément s'opérer à froid un faible dégagement de gaz sulfide hydrique, ce qui entraînerait une perte de soufre. Il vaut mieux aussi employer ces combinaisons en poudre qu'en morceaux, parce que ceux-ci ne s'oxident d'abord qu'à la surface, et qu'il se couvrent ainsi d'une croûte de

soufre qui met souvent le reste à l'abri de l'action de l'acide.

Le soufre qui se sépare dans ces analyses, a ordinairement une couleur grise pendant les premiers momens. Il ne faut jamais le réunir sur un filtre avant que sa teinte soit devenue d'un jaune pur, par l'effet d'une digestion prolongée. Lorsqu'on en a déterminé le poids, après l'avoir fait complètement sécher sur un filtre pesé, il faut le brûler, pour voir s'il était parfaitement pur. A cette fin, on en détache du filtre tout ce qu'il est possible d'enlever, et on le chauffe dans un petit creuset de platine taré, ce qui le volatilise et le brûle. Si l'on obtient un résidu fixe, on en détermine le poids; il consiste ordinairement en oxide du métal avec lequel le soufre était combiné. Cet oxide était naturellement contenu à l'état de sulfure métallique dans le soufre mis en liberté; mais, par l'effet de la calcination à l'air libre, le sulfure s'est converti en sous-sulfate, qui, étant en très-petite quantité, a perdu presque toujours la totalité de son acide sulfurique, sous l'influence d'une chaleur fort élevée. D'après le poids de l'oxide restant, on calcule la quantité de métal qui s'y trouve contenue, et on la déduit de celle du soufre, ce qui fait connaître la véritable quantité de ce dernier dans la combinaison. On dissout ensuite l'oxide dans de l'acide hydrochlorique, opération dans laquelle il reste souvent un peu de gangue, ou aussi d'acide silicique, qu'on sépare par la filtration, et dont on détermine le poids. Ce cas a lieu surtout pour les sulfures naturels; mais il n'est pas rare non plus à l'égard de ceux qui sont un produit de l'art. La dissolution de la petite quantité d'oxide est mêlée avec une dissolution d'un sel barytique, pour voir s'il ne serait pas resté encore un peu d'acide sulfurique dans le résidu rougi. S'il se produit par-là du sulfate barytique, on détermine la quantité d'acide sulfurique qu'il contient, et on la déduit de celle qu'on a trouvée d'oxide;

ensuite on détermine le peu de soufre existant dans ce même oxide, et on l'ajoute à la quantité de soufre précédemment obtenue. Je repète cependant qu'on ne trouve ordinairement pas d'acide sulfurique dans les oxides calcinés, lorsque leur quantité est très-faible et qu'on les a exposés à une forte chaleur rouge. Si la quantité de l'oxide restant est plus considérable, si elle dépasse un à deux centigrammes, pour quelques grammes de sulfure mis en expérience, on peut être certain que le soufre qu'on a pesé, après l'avoir mis en évidence, n'était pas d'un jaune pur.

D'autres combinaisons du soufre exigent qu'on suive une marche différente dans l'analyse.

Manière de séparer le soufre du plomb. — Après avoir pulvérisé la combinaison de soufre et de plomb, on la convertit en sulfate plombique, par l'acide nitrique fumant, et on traite ce sel ainsi qu'il a été dit p. 118. Cependant lorsqu'on veut connaître exactement la quantité du soufre dans une combinaison de ce corps avec du plomb, il vaut mieux traiter la substance par le gaz chlore, en suivant la marche qui sera tracée plus loin.

Manière de séparer le soufre du bismuth. — On décompose la combinaison du soufre et du bismuth par l'acide nitrique pur seulement, et non par l'eau régale. Le soufre doit être d'abord lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide nitrique, jusqu'à ce qu'on en ait enlevé tout l'oxide bismuthique. On verse ensuite du carbonate ammoniacal dans la liqueur filtrée, pour précipiter l'oxide bismuthique; puis, après avoir filtré la dissolution et l'avoir acidifiée avec circonspection en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, on en précipite l'acide sulfurique par le moyen d'une dissolution de chlorure barytique.

Manière de séparer le soufre de l'argent. — Les combinaisons du soufre avec l'argent ne sont également décom-

posées que par l'acide nitrique pur. On sépare par la filtration la liqueur du soufre qui a été mis en liberté, on en précipite l'oxide argentique par l'acide hydrochlorique; et, après l'avoir filtrée de nouveau, pour obtenir le chlorure argentique à part, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure barytique.

Manière de séparer le soufre du mercure. — Les combinaisons du soufre avec le mercure ne peuvent être traitées que par l'eau régale, car l'acide nitrique seul ne les attaque point. Très-souvent alors la totalité du soufre s'oxide. On précipite d'abord l'acide sulfurique par le chlorure barytique, et c'est seulement après qu'on détermine la quantité du mercure; ce qui, dans ce cas, offre des difficultés, à cause de la présence de l'acide nitrique. Le mieux est de précipiter le mercure par un courant de gaz sulfide hydrique, méthode dont il a déjà été parlé p. 142.

Manière de séparer le soufre de l'or et du platine. — On chasse le soufre de ses combinaisons avec l'or et le platine, en faisant rougir ces dernières; les métaux restent à l'état de pureté, et on en détermine la quantité. Celle du soufre se déduit ensuite de la perte.

Manière de séparer le soufre de l'étain. — On oxide les combinaisons du soufre avec l'étain par le moyen de l'eau régale; il est mieux cependant de les décomposer par le gaz chlore, en suivant la marche qui sera tracée plus loin.

Manière de séparer le soufre du titane. — On fait rougir fortement à l'air la combinaison du soufre avec le titane, pour la convertir en acide titanique, d'après le poids duquel on détermine la composition de cette substance, si toutefois elle est absolument pure. Lorsque, au contraire, on veut trouver immédiatement la quantité de soufre qu'elle contient, le mieux est de l'oxider par l'acide nitrique fumant, de manière à convertir tout le soufre en acide sulfurique; on ajoute ensuite de l'eau, et on en précipite l'acide titanique par l'ammoniaque; après l'avoir

séparé par la filtration, on acidifie la liqueur en y versant de l'acide hydrochlorique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure barytique. On peut aussi décomposer la combinaison par le gaz chlore, d'après la méthode qui sera décrite plus bas.

Manière de séparer le soufre de l'antimoine, de l'arsenic, du tellure et du sélénium. — Les combinaisons du soufre avec ces quatre métaux et avec quelques autres encore, sont analysées d'après les méthodes dont il a déjà été parlé précédemment, dans les chapitres consacrés à ces métaux.

Manière de séparer le soufre des métaux des alcalis et des terres. — Les combinaisons du soufre avec les métaux des alcalis et des terres alcalines sont difficiles à analyser, parce qu'il s'en dégage du gaz sulfide hydrique, même quand on les traite par les acides qui jouissent au plus haut degré de la faculté oxidante. On ne réussit pas toujours à les oxider par l'acide nitrique fumant, de manière à ce qu'il n'y ait point de perte, car il arrive souvent à cet acide même d'en dégager des traces de gaz sulfide hydrique. La meilleure manière d'obtenir la dissolution et de l'opérer sans perte, consiste à peser le sulfure alcalin dans un petit verre, et à le mettre en contact avec de l'acide nitrique fumant dans un grand flacon, qu'on ferme le plus rapidement possible avec un bouchon de verre bien ajusté, ainsi qu'il a déjà été dit précédemment, p. 286.

Lorsque ces combinaisons sont contenues dans des dissolutions, on les analyse en les décomposant par un acide; l'oxide du métal alcalin qui résulte de là, se combine alors avec l'acide qu'on a employé, et l'on peut ensuite en déterminer la quantité d'après des méthodes dont il a été question précédemment. De cette manière, on trouve la quantité du soufre par la perte. Lorsqu'on veut l'établir d'une manière directe, on a généralement cou-

tume de déterminer le volume du gaz sulfide hydrique qui se dégage pendant la décomposition par un acide. Cependant il est mieux de faire passer le gaz sulfide hydrique à travers une dissolution métallique, et de déterminer la quantité de soufre contenue dans le sulfure métallique qui a été produit.

La méthode qu'on emploie pour cela est la suivante : On met dans une bouteille *a* (pl. II, fig. 4) la dissolution du sulfure métallique pesé, ou la combinaison sèche du soufre avec le métal d'un alcali ou d'une terre alcaline, quand on ne veut pas la décomposer par l'acide nitrique fumant. On ferme hermétiquement cette bouteille avec un bouchon, à travers lequel passent et le col d'un entonnoir *b*, qui descend presque jusqu'au fond de la bouteille, et un tube de dégagement. Ce tube est uni, par un anneau de caoutchouc, avec un autre tube de verre *i*, qui traverse un bouchon fermant bien exactement un flacon *d*, dans le liquide duquel il plonge d'un pouce. Du même bouchon part un autre tube *r*. Le flacon *d* est aux deux tiers rempli d'une dissolution métallique. Le tube *r* se trouve à environ un demi-pouce au dessus de la surface du liquide, et en dehors du flacon il est courbé à angle droit. Quatre flacons, *d*, *e*, *f* et *g*, sont unis ensemble de cette manière; le dernier seulement *g* est libre et non bouché hermétiquement. On peut choisir pour la liqueur métallique dont on remplit les flacons jusqu'aux deux tiers, une dissolution d'acétate plombique. D'après le poids du sulfure de plomb qu'on obtient et qu'on pèse après l'avoir fait sécher, on calcule la quantité de gaz sulfide hydrique qui s'est décomposée. Il est mieux, cependant, d'emplir les flacons d'une dissolution de chlorure cuivrique. On met dans les trois premiers, *d*, *e* et *f*, une dissolution neutre de ce sel, et dans le quatrième *g*, une dissolution du même sel, qu'on a rendue alcaline en y ajoutant de l'ammoniaque, et qui absorbe le gaz sulfide

hydrique bien mieux et beaucoup plus promptement que ne le fait une simple dissolution de chlorure cuivrique. Si l'on a employé non la dissolution du sulfure métallique, mais ce sulfure lui-même, sous forme solide, on emplit la bouteille *a* d'eau bouillie, jusque fort au dessous du niveau de laquelle descend le col de l'entonnoir *b* : ensuite on verse avec circonspection, par l'entonnoir, l'acide qui doit opérer la décomposition, en ayant soin de ne l'introduire que par petites portions. Ordinairement, on choisit pour cela de l'acide nitrique étendu, ou de l'acide hydrochlorique. Du gaz sulfide hydrique se dégage alors; il est absorbé par la dissolution contenue dans les flacons, et de là résulte du sulfure de cuivre, qui se sépare. Il faut veiller à ce que le gaz ne se dégage qu'avec beaucoup de lenteur, parce que, si le courant était trop rapide, il pourrait arriver qu'une petite quantité échappât à l'absorption. On obtient cette lenteur de dégagement du gaz, en n'ajoutant l'acide qu'avec circonspection : il est nécessaire que les tubes de verre qui plongent dans la dissolution métallique ne descendent pas beaucoup au dessous de la surface du liquide. Quand le dégagement du gaz sulfide hydrique a cessé tout-à-fait, il reste encore le vide de la bouteille *a* qui en est rempli : d'ailleurs, la dissolution acide en tient aussi une petite quantité en dissolution. Pour qu'il reste le moins possible de sulfide hydrique dissous dans la liqueur, il faut n'ajouter que peu d'eau au sulfure métallique, avant de le décomposer. Mais ce qu'il est indispensable de faire pour expulser complètement le gaz sulfide hydrique de la bouteille *a*, c'est, quand le dégagement du gaz a cessé, et que la dissolution contenue dans cette bouteille est devenue très-acide, de la chauffer d'abord avec ménagement, puis, après qu'elle s'est refroidie, d'y verser peu à peu, par l'entonnoir *b*, une dissolution concentrée de carbonate ammoniacal. Il se dégage par là du gaz acide car-

bonique, qui chasse tout le gaz sulfide hydrique dans les autres flacons, où il est absorbé. L'absorption terminée, on démonte l'appareil, et on réunit aussi promptement que possible sur un filtre le sulfure de cuivre qui a été obtenu. Il n'est pas nécessaire de le laver; mais on l'oxide, et on précipite ensuite l'acide sulfurique qui s'est produit, par un sel barytique. D'après le poids du sulfate barytique qui se forme, on détermine la quantité du soufre existant dans la combinaison qu'on a analysée. Pour que tout le soufre et le sulfure de cuivre s'oxident complètement, le mieux est de traiter ce composé par l'acide nitrique fumant. Quand on veut éviter l'emploi de cet acide, et se servir d'acide nitrique ordinaire ou d'eau régale, il faut oxider le sulfure de cuivre sans le filtre, afin de pouvoir déterminer le soufre qui se sépare; mais la chose n'est pas facile à exécuter.

On ne doit pas substituer à la dissolution de chlorure cuivrique celle de sulfate cuivrique, qui coûte moins cher. Si l'on s'était servi de cette dernière, il faudrait bien laver le sulfure cuivrique qu'on obtiendrait; mais, pendant le lavage, une portion pourrait s'oxider, ce qui est surtout sujet à arriver quand la dissolution a préalablement été rendue ammoniacale.

Si l'on a employé une dissolution d'acétate plombique, il ne faut pas la rendre ammoniacale; quand on veut peser le sulfure de plomb qui se forme, afin de déterminer, d'après son poids, quelle est la quantité de soufre contenue dans la substanee.

Cette méthode de déterminer le soufre dans une substance par sa conversion en gaz sulfide hydrique, est surtout très-bonne à employer lorsque, indépendamment du gaz sulfide hydrique, il se dégage d'autres gaz encore, par exemple, du gaz hydrogène ou du gaz acide carbonique, qui ne sont point absorbés par la dissolution métallique, du moins par celle que contiennent les trois premiers fla-

cons *d*, *e* et *f*. Quand on est certain qu'il ne se dégage que du gaz sulfide hydrique pendant la décomposition, on peut se servir d'un appareil moins compliqué La bouteille *a* (pl. II, fig. 5), dans laquelle s'opère le dégagement du gaz, est disposée comme dans l'appareil précédent. Le bouchon qui la ferme livre également passage à un entonnoir *b*, dont le col très-long descend presque jusqu'au fond. Il en part aussi un tube de dégagement, qu'un anneau de caoutchouc réunit avec un autre tube *d*. L'autre bout de celui-ci est courbé à angle droit, et traverse un bouchon qui ferme hermétiquement un flacon *e*, à moitié plein d'une dissolution métallique; le tube ne plonge pas dans la liqueur, et se termine à un pouce environ de sa surface. Le bouchon livre encore passage à un second tube droit *e*, qui le dépasse de beaucoup, et qui descend presque jusqu'au fond du flacon. Au dessus du bouchon, ce tube est uni avec un flacon *h*, dont on a enlevé le fond. On peut très-bien se servir pour cela d'une grande fiole à médecine dont on coupe le fond. Pour opérer la jonction, on introduit dans le col de la fiole *h*, un bouchon que le tube traverse sans laisser de jour entre eux, et au dessus duquel il s'élève de quelques lignes. Quand l'appareil est monté, on verse avec ménagement, par l'entonnoir *b*, de l'acide sulfurique étendu, ou de l'acide hydrochlorique, dans la bouteille, et on dégage ainsi du gaz sulfide hydrique. Celui-ci passe dans le flacon *e*, et fait monter la dissolution métallique dans la fiole *h*. La pression que la liqueur exerce dans cette dernière, fait que le gaz sulfide hydrique est aisément absorbé dans le flacon *e*. Dès qu'il ne se dégage plus de gaz, on chauffe peu à peu la liqueur acide dans la bouteille *a*, et après le refroidissement, on verse avec ménagement par l'entonnoir *b*, un peu de dissolution de carbonate ammoniacal, afin de dégager du gaz acide carbonique, qui chasse complètement le gaz sulfide hydrique du flacon.

La dissolution métallique qu'on introduit de préférence dans le flacon *e*, est celle de chlorure cuivrique avec un excès d'ammoniaque, qui absorbe aussi le gaz acide carbonique dégagé en dernier lieu. Lorsque tout le gaz sulfide hydrique est complètement absorbé, et que la liqueur a descendu de la fiole *h* dans le flacon *e*, on démonte l'appareil avec circonspection. On recueille alors le sulfure métallique qui s'est produit, et on le traite comme il a été dit précédemment.

Dans ces opérations, où un sulfure métallique a été décomposé, il faut déterminer aussi la quantité de l'oxide que l'acide versé dans la bouteille *a* a dissous. Cependant il peut s'être séparé du soufre pur, dans cette bouteille, pendant la décomposition; cet effet a toujours lieu lorsque le degré de sulfuration du sulfure métallique qu'on analyse est plus élevé que le degré d'oxidation auquel le métal a été porté. Dans ce cas, il faut veiller à ce que la liqueur contenue dans la bouteille *a* reste toujours acide, même après l'addition du carbonate ammoniacal. On réunit sur un filtre pesé le soufre qui a été mis en liberté, on le fait sécher, et on le pèse. Puis on détermine la quantité de l'oxide. On procède ordinairement de la manière suivante pour y parvenir : On évapore la dissolution jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec; après l'expulsion du sel ammonique, ce qui reste est l'oxide, combiné avec l'acide dont on s'est servi, ou le métal de cet oxide, uni avec du chlore, quand on a employé de l'acide hydrochlorique. Cependant, si l'on peut disposer d'une assez grande quantité du sulfure qu'on veut analyser, il est bon d'en prendre une autre portion, qu'on pèse, et que l'on décompose par un acide, uniquement afin de déterminer la quantité d'oxide qui se produit. En agissant de cette manière, on n'a pas besoin, dans l'autre analyse, consacrée à la détermination du gaz sulfide hydrique, de recourir au carbonate ammoniacal pour dégager du gaz

acide carbonique, et l'on peut également se servir pour cela du carbonate potassique. Lorsque le sulfure métallique dont on entreprend l'analyse est difficile à peser, on ne pèse pas la quantité que l'on décompose : la proportion relative de l'oxide qu'on trouve et du soufre indique ensuite la composition.

La quantité du soufre dans un sulfure alcalin soluble peut encore être déterminée d'une manière plus facile que par la conversion de ce corps en gaz sulfide hydrique. On introduit la dissolution dans un flacon bouché à l'émeri, avec un excès d'une dissolution de chlorure cuivrique, ou avec une dissolution plombique. Après que le sulfure de cuivre ou le sulfure de plomb s'est déposé complètement, on le réunit sur un filtre, et d'après sa quantité, on détermine celle du soufre, en suivant la marche qui a été tracée plus haut. Après avoir fait passer un courant de gaz sulfide hydrique dans la liqueur séparée du sulfure métallique par la filtration, afin de détruire l'excès de chlorure cuivrique ou de dissolution plombique qui s'y trouve, on peut, en filtrant de nouveau cette liqueur, déterminer encore le métal de l'alcali, qu'elle contient à l'état soit de chlorure, soit d'oxide.

Manière de séparer le soufre de plusieurs métaux, dans des sulfures composés. — Les combinaisons du soufre avec la plupart des métaux peuvent être analysées de la manière suivante : On fait chauffer un poids quelconque de la substance dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 2, en faisant passer dessus un courant de chlore gazeux. Il passe à la distillation du chlorure sulfurique, tandis que la plupart des métaux restent combinés avec du chlore. Le chlorure sulfurique est dirigé, comme je l'ai dit précédemment à l'égard des chlorures métalliques volatils, dans un flacon au quart plein d'eau. Il faut avoir soin, dans cette expérience, que le courant du gaz chlore ne soit pas trop rapide. En se

décomposant par l'action de l'eau, le chlorure sulfurique donne naissance à du soufre et à de l'acide sulfureux, qui se convertit complètement en acide sulfurique lorsque le vide du flacon est occupé par du chlore gazeux humide. C'est pourquoi il ne faut chauffer la combinaison qu'on analyse que quand l'appareil entier, y compris le vide du flacon servant de récipient, est plein de gaz chlore, ce que l'on reconnaît très-bien à la couleur particulière de ce dernier. Quant à la chaleur qu'on applique, il faut que ce soit la plus faible qu'on puisse produire avec la flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. Le soufre mis en liberté, par suite de la décomposition du chlorure sulfurique, se sépare sous la forme de gouttes, qui restent long-temps liquides. Outre le chlorure sulfurique, les chlorures métalliques volatils passent aussi à la distillation; les chlorures métalliques non volatils restent dans la boule. A l'aide de la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, on repousse continuellement les chlorures métalliques volatils et le chlorure sulfurique vers le flacon, où ils sont dissous et décomposés par l'eau qui s'y trouve. L'opération est terminée quand il ne se dégage plus de chlorures volatils de la boule de verre; on cesse alors peu à peu de chauffer cette dernière, et après le refroidissement complet, on démonte l'apareil. Il faut préalablement avoir soin d'éloigner assez les chlorures volatils de la boule pour que le tube de verre en soit aussi débarrassé que possible jusqu'en *h*. On coupe alors ce tube en *h*, avec une lime fine, et on en laisse tomber le bout inférieur dans le flacon *k*. Puis on ferme le flacon avec un bouchon de verre qui s'y adapte bien, car les chlorures métalliques contenus dans l'extrémité inférieure du tube de verre sont décomposés d'une manière subite par l'eau du flacon *k*, ce qui, surtout lorsqu'une grand quantité de chlorure sulfurique se décompose à la fois, donne lieu à un dégagement tel de chaleur, qu'une certaine quantité

de ces substances pourrait s'échapper sous la forme de vapeur, avant que l'eau eût agi sur elles. S'il est resté encore une petite quantité de chlorures métalliques volatils dans la portion non coupée du tube de verre, on coupe également cette portion, et on la lave avec de l'eau, qu'on verse ensuite dans le flacon *k*. Cela fait, on peut, pour déterminer le poids des chlorures métalliques non volatils, peser la boule de verre avec son contenu, puis la peser de nouveau après l'avoir vidée et séchée. Comme cette boule avait été pesée avec les tubes de verre soudés à ses côtés, avant qu'on y introduisît la substance dont on se proposait de faire l'analyse, il suffit, après avoir nettoyé les parties coupées du tube, et les avoir fait sécher, de les peser avec la boule et ce qu'elle contient, pour obtenir le poids des chlorures métalliques non volatils. S'il se trouve du cuivre dans la combinaison, la pesée des chlorures métalliques non volatils n'est d'aucune utilité, parce qu'ils se composent d'un mélange de chlorure cuivreux et de chlorure cuivrique.

L'analyse des chlorures métalliques non volatils s'exécute d'après les méthodes qui ont été précédemment décrites au long. On les traite d'abord par de l'acide hydrochlorique et de l'eau, au contact de l'air. S'il y a du cuivre dans la combinaison, le chlorure cuivreux qui s'est formé se dissout complètement au bout de quelque temps, et se convertit en chlorure cuivrique. S'il existe de l'argent, ce métal reste non dissous, à l'état de chlorure argentique. Si, en même temps que l'argent, il se trouve du plomb, l'eau suffit pour séparer complètement le chlorure plombique du chlorure argentique. Le chlorure plombique dissous est ensuite séparé du chlorure cuivrique par l'acide sulfurique, ainsi qu'il a été dit p. 130. Si les chlorures métalliques non volatils contenaient aussi du chlorure de fer et du chlorure de zinc, ce n'est qu'après avoir séparé le chlorure argentique qu'on peut les dégager, par le gaz sulfide hydrique, du plomb ou du cuivre tenus en dissolution.

La liqueur du récipient tient en dissolution les chlorures métalliques volatils, quand ils y sont solubles : on y trouve encore de l'acide sulfurique et du soufre, dont on doit commencer par déterminer la quantité. Lorsqu'après la décomposition complète de la substance qu'on veut analyser, on continue long-temps encore à faire arriver du gaz chlore dans la liqueur du récipient, on parvient sans peine à dissoudre complètement le soufre qui s'était séparé d'abord, et à le convertir en acide sulfurique; mais il faut souvent plusieurs jours pour cela ; cependant on n'a point d'inquiétude à concevoir pour le succès de l'opération, pendant ce laps de temps, pourvu que le gaz chlore ne se dégage qu'avec beaucoup de lenteur, comme à l'ordinaire.

Quand la décomposition est achevée, on chauffe le récipient d'une manière extrêmement douce, jusqu'à ce qu'on ait dissipé tout le chlore libre. Si la liqueur contient du soufre à l'état de liberté, on attend encore un peu avant de le réunir sur un filtre, non-seulement parce qu'il reste long-temps liquide, mais encore parce qu'après qu'on a échauffé la liqueur, il conserve pendant quelque temps de la viscosité. Lorsqu'il est complètement endurci, on le rassemble sur un filtre pesé, on le sèche et on le pèse. Prenant alors la liqueur filtrée, on y verse une dissolution de chlorure ou de tout autre sel barytique, pour en précipiter l'acide sulfurique qui s'est produit, et d'après la quantité du sulfate barytique qui se forme ainsi, on calcule celle du soufre qu'il contient. On détermine ensuite, dans la liqueur séparée du sulfate barytique par la filtration, la quantité des oxides dont les métaux ont été distillés, à l'état de chlorures, avec le chlorure sulfurique.

Lorsque la combinaison qu'on analyse contient du sulfure d'antimoine, et qu'on veut la décomposer par le chlore gazeux, la liqueur mise dans le flacon qui sert de récipient, doit consister en une faible dissolution d'acide

tartrique, à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique. Après la décomposition, on commence également par séparer le soufre qui a été mis en liberté, puis on précipite l'acide sulfurique par un sel barytique, et ensuite on précipite l'antimoine à l'aide d'un courant de gaz sulfide hydrique. Cependant il est bon, avant de précipiter l'antimoine, d'enlever le sel barytique qu'on a pu mettre en excès, par le moyen de l'acide sulfurique, dont on évite avec soin d'ajouter un grand excès. A cet égard, je me bornerai à rappeler que le sulfate barytique, dont on détermine la quantité, doit être recueilli sur un filtre dès qu'il s'est complètement déposé, parce que si on laisse la liqueur pendant plusieurs jours sans la filtrer, il s'y forme, malgré la présence de l'acide hydrochlorique, des cristaux de surtartrate barytique, dont il est assez difficile de débarrasser complétement le sulfate barytique par le lavage.

Si, avec le sulfure d'antimoine, la substance qu'on examine contient aussi du sulfure d'arsenic, il faut également mettre une dissolution d'acide tartrique dans le flacon qui sert de récipient. Cette précaution n'est cependant pas nécessaire quand il n'y a que du sulfure d'arsenic seul. Après avoir, dans le premier cas, précipité l'antimoine et l'arsenic ensemble, à l'état de sulfures métalliques, par le moyen du gaz sulfide hydrique, on sépare le sulfure d'arsenic du sulfure d'antimoine en suivant la marche qui a été tracée p. 263.

Quand les sulfures métalliques qu'on veut décomposer par le chlore gazeux, contiennent du sulfure de fer, il se volatilise bien une certaine quantité de chlorure ferrique, mais la totalité du fer ne saurait être expulsée, à ce dernier état, avec les autres chlorures métalliques volatils et le chlorure sulfurique, attendu qu'on ne peut point employer une température trop élevée pour opérer la décomposition des sulfures métalliques. D'un autre côté, il est

impossible de conduire l'opération de manière à ce que tout le chlorure ferrique reste avec les chlorures métalliques non volatils. C'est pourquoi, en pareil cas, on fait arriver du chlore gazeux sur la substance échauffée, jusqu'à ce qu'il ne distille plus de chlorures métalliques volatils, le chlorure ferrique excepté. On reconnaît aisément ce dernier à la couleur jaune brune de son gaz, et aux paillettes cristallines qu'il produit lorsqu'avec la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin on le déplace dans le tube où il s'est déposé, afin de le pousser plus loin ; ce caractère le distingue très-bien d'autres chlorures métalliques plus volatils, notamment du chlorure d'antimoine, d'autant mieux que, quand on décompose des sulfures d'antimoine, par le gaz chlore, c'est seulement du chlorure antimonique solide, et non du chloride antimonique liquide, qui se forme. Dès qu'il ne se volatilise plus que du chlorure ferrique, on cesse de chauffer et on laisse refroidir l'appareil. La plus grande partie du chlorure ferrique se trouve alors dans la boule de verre, avec les chlorures métalliques non volatils; on le sépare de ces derniers en suivant la marche qui a déjà été indiquée précédemment. Quant à la portion, bien moins considérable, de ce chlorure ferrique qui a distillé avec les chlorures métalliques volatils, on procède ensuite à sa séparation. Si la substance soumise à l'analyse contenait de l'antimoine, et que, par ce motif, on ait été obligé de dissoudre de l'acide tartrique dans la liqueur du flacon, on précipite d'abord l'antimoine par le gaz sulfide hydrique, on réunit le sulfure d'antimoine sur un filtre, et on verse du sulfhydrate ammonique dans la liqueur filtrée, pour en précipiter le fer ; car, en pareil cas, il n'existe pas d'autre moyen de déterminer la quantité de ce dernier, à cause de la présence de l'acide tartrique. Le sulfure de fer qu'on obtient est converti en oxide ferrique par le mode de traitement qui a été décrit p. 64.

Lorsque la combinaison décomposée par le chlore ga-

zeux contient du sulfure de zinc, si l'on n'a pas employé une chaleur trop forte pendant la décomposition, le chlorure zincique qui a été produit se trouve tout entier avec les chlorures métalliques non volatils. J'ai déjà fait remarquer, p. 109, qu'il n'y a que le chlorure zincique contenant de l'eau qui soit facile à volatiliser, et que le chlorure anhydre est, au contraire, peu volatil. Cependant, si l'on a donné une chaleur trop forte, une très-petite quantité de chlorure zincique accompagne les chlorures métalliques volatils; on en débarrasse ces derniers par les méthodes que j'ai décrites précédemment. Si la substance qu'on analyse contient de l'antimoine, on précipite le zinc, à l'état de sulfure, en même temps que le sulfure de fer: puis on oxide les deux sulfures métalliques, et on sépare les oxides l'un de l'autre.

La décomposition des sulfures métalliques par le chlore gazeux est une méthode dont on doit recommander beaucoup l'emploi, dans le cas surtout où la substance qu'il s'agit d'analyser est composée d'un très-grand nombre de sulfures métalliques. Elle seule peut être mise en pratique dans l'analyse des combinaisons qui contiennent du sulfure d'antimoine et en même temps des sulfures dont les métaux forment avec le chlore des composés insolubles ou peu solubles dans l'eau et les acides, comme, par exemple, le sulfure d'argent et celui de plomb, qu'on trouve fréquemment, dans la nature, combinés avec du sulfure d'antimoine. Les métaux de ces sulfures peuvent bien, à la vérité, être séparés les uns des autres par le moyen du sulfhydrate ammonique, mais on conçoit sans peine qu'il est impossible ensuite de déterminer la quantité du soufre. Lorsqu'on veut oxider ces métaux par l'eau régale, le chlorure argentique insoluble et le chlorure plombique peu soluble se mêlent avec le soufre mis en liberté; les traite-t-on par l'acide nitrique, on obtient de l'oxide antimonique, ou de l'acide antimonieux, mêlé avec du soufre. On pourrait

bien oxider complétement la totalité du soufre par l'acide nitrique fumant; mais, comme l'acide nitrique ne sépare pas entièrement l'oxide antimonique, et qu'une petite quantité de ce dernier reste toujours en dissolution, la méthode qui consiste à décomposer ces sulfures métalliques par le chlore gazeux, mérite la préférence sur toutes les autres.

Tous les sulfures métalliques sont décomposés par le chlore gazeux : cependant la décomposition de tous ne s'opère pas avec une égale facilité. Les combinaisons du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic avec des sulfures métalliques basiques, qui font partie des composés auxquels Berzelius a donné le nom de sulfosels, sont surtout celles que l'on parvient à décomposer très-aisément et d'une manière complète, en peu de temps. C'est principalement au traitement par le gaz chlore qu'il convient de recourir pour effectuer la décomposition de ces substances, surtout lorsque le sulfure d'antimoine ou celui d'arsenic est combiné avec des sulfures métalliques dont les métaux sont précipitables de dissolutions acides, cas qui a presque toujours lieu. Cependant, si le sulfure d'antimoine ou le sulfure d'arsenic se trouve combiné avec des sulfures de fer ou d'autres métaux que le gaz sulfide hydrique ne précipite point de dissolutions acides, l'oxidation par l'eau régale est préférable au traitement par le chlore gazeux. On dissout alors les sulfures métalliques dans de l'eau régale, et, s'il y a du sulfure d'antimoine, on ajoute de l'acide tartrique à la liqueur, qu'en outre on étend convenablement avec de l'eau. Puis on sépare par la filtration le soufre qui a été mis en liberté, et on précipite par un sel barytique l'acide sulfurique qui s'en produit. On ajoute ensuite de l'acide sulfurique à la liqueur filtrée, pour détruire l'excès de sel barytique qu'on a pu y mettre, et à l'aide du gaz sulfide hydrique on précipite l'antimoine et l'arsenic. La liqueur

séparée du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic par la filtration, est alors sursaturée avec de l'ammoniaque; puis, au moyen du sulfhydrate ammonique, on en précipite le fer ou les autres métaux non précipitables de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique; la présence de l'acide tartrique ne permet pas de recourir à un autre réactif pour cela. La seule circonstance dans laquelle on doit préférer le traitement de la combinaison par le chlore gazeux à celui par l'eau régale, est le cas où cette combinaison contient du nickel, parce que le sulfhydrate ammonique précipite difficilement ce métal de dissolutions qui sont neutres ou ammoniacales.

Le temps qu'exige la décomposition des sulfures métalliques par le gaz chlore, varie. Les combinaisons du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic avec des sulfures métalliques basiques, telles que le cuivre gris, l'argent antimonié sulfuré, la bournonite, etc. sont, lorsqu'on opère sur quelques grammes, décomposées complètement une heure après que l'appareil a été rempli de gaz chlore, et qu'on a commencé à les chauffer. En effet le chlore gazeux les décompose en grande partie, même à froid, quand on le fait passer sur elles pendant long-temps, de sorte que l'application de la chaleur n'a guère alors d'autre but que de séparer les chlorures métalliques volatils qui ont été produits de ceux qui ne sont point volatils. Ces derniers ne contiennent plus ensuite la moindre parcelle de la combinaison qui n'ait été décomposée. Mais les sulfures métalliques simples ne se décomposent point aussi aisément. On obtient avec beaucoup moins de rapidité la décomposition des combinaisons de sulfures métalliques avec des arseniures ou des antimoniures, telles que le cobalt gris et l'antimoine sulfuré nickelifère. Quand on opère sur quelques grammes de ces substances, on peut les chauffer douze heures et plus, en faisant passer sur elles

un courant de gaz chlore, sans qu'elles aient subi par là une décomposition complète.

Après que du chlore gazeux a passé long-temps à froid sur un sulfure, il faut, lorsqu'on commence à chauffer la boule de l'appareil, user d'une grande circonspection, afin que la liqueur du flacon ne remonte pas dans la boule échauffée, ce qui la ferait casser. Il arrive souvent, après qu'on a commencé à chauffer, que la portion non encore décomposée de la combinaison absorbe assez de chlore gazeux pour faire monter le liquide du flacon. Si, pour prévenir cette ascension, on verse tout à coup une trop grande quantité d'acide sulfurique dans la bouteille, le courant gazeux devient souvent assez rapide pour que les vapeurs des chlorures métalliques volatils qu'il entraîne, traversent l'eau du flacon sans être absorbées. Ceux qui n'ont pas l'habitude de ces sortes d'analyses, éprouveront à coup sûr, les premières fois, le désagrément de ne pouvoir, en appliquant la chaleur à la boule, empêcher l'eau du flacon d'y monter. C'est seulement après quelques essais qu'on apprend à connaître les précautions à l'aide desquelles il est possible de prévenir cette ascension.

Si la décomposition par le chlore n'a point été complète, il faut dissoudre dans de l'eau les chlorures métalliques non volatils que renferme la boule, recueillir sur un filtre la substance non décomposée, la peser, et en déduire le poids de celui de la quantité de combinaison qu'on a mise en expérience. Si du chlorure argentique se trouve parmi les chlorures métalliques non volatils, il reste avec la substance non décomposée; on pourrait bien le dissoudre dans de l'ammoniaque; mais comme le chlorure argentique fondu est peu soluble dans l'alcali volatil, l'analyse devient par là plus compliquée encore. Aussi la décomposition par le gaz chlore est-elle moins à recommander dans ces cas.

Les combinaisons du sulfure d'antimoine et du sulfure

d'arsenic avec des sulfures métalliques basiques sont décomposées complètement par le gaz chlore, étant même en morceaux entiers. Mais il est absolument nécessaire de pulvériser les sulfures naturels qu'on veut soumettre à cette méthode d'analyse, parce que presque tous, lorsqu'ils sont sous la forme de morceaux, décrépitent à la première impression de la chaleur, d'où il peut aisément résulter que quelques parcelles sautent de la boule dans le flacon servant de récipient. Quant aux autres sulfures métalliques, dont la décomposition est plus difficile à obtenir, il ne faut jamais les employer que pulvérisés.

Quelques sulfures métalliques, mais en très-petit nombre, se convertissent en régules métalliques lorsqu'on les chauffe dans une asmosphère de gaz hydrogène. On peut donc découvrir leur compositition en les traitant dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 3. Du gaz sulfide hydrique se dégage, et les métaux restent à l'état de pureté. Parmi les sulfures les plus communs, il n'y a que ceux d'antimoine, de bismuth et d'argent qu'on puisse ainsi convertir en métaux purs à une chaleur qui n'attaque point le verre. Cette méthode peut donc être employée pour convertir en un alliage d'antimoine et d'argent une combinaison de sulfure d'antimoine et de sulfure d'argent qui se rencontre dans la nature, sous le nom d'argent rouge : on détermine ensuite la quantité des deux métaux, et l'on compte pour du soufre ce que la masse a perdu en poids; mais on ne doit procéder ainsi que quand la combinaison ne contient pas la moindre trace de sulfure d'arsenic.

Détermination du soufre dans des combinaisons de sulfures métalliques avec des oxides métalliques. — Lorsqu'une combinaison dont on veut faire l'analyse est composée d'un sulfure métallique et de l'oxide du même métal, l'opération s'exécute facilement si le sulfure et l'oxide sont de nature à se convertir en régule métallique,

quand on les chauffe dans une atmosphère de gaz hydrogène. Mais, de tous les sulfures métalliques qui se combinent avec des oxides métalliques, il n'y a que celui d'antimoine qui se trouve dans ce cas. Les combinaisons de sulfure d'antimoine avec l'oxide antimonique sont décomposées par le gaz hydrogène dans un appareil semblable à celui que j'ai fait représenter pl. II, fig. 1. Le gaz sulfide hydrique produit pendant l'opération se dégage, tandis que l'eau qui a été formée par l'oxigène de l'oxide, est en partie condensée dans la boule de verre *g*, et en partie absorbée par le chlorure calcique qui remplit le tube *h*. On détermine la quantité du métal mis à nu, ainsi que celle de l'eau produite, et d'après cela on trouve aisément celle de l'oxide, qui elle-même donne celle du sulfure métallique. Si la combinaison ne contient qu'une petite quantité d'oxide, ou si l'on ne soumet à l'analyse que très-peu de cette combinaison, on peut supprimer la boule de verre *g*, et faire communiquer immédiatement le tube de la boule *e* avec le tube *h*. Cette méthode d'analyse mérite la préférence sur une autre qui consiste à essayer de séparer l'oxide antimonique du sulfure d'antimoine par le moyen d'un acide faible ou d'un sursel, par exemple, du tartre : car lorsque la combinaison qu'on traite ainsi est dans un état de division extrême, une certaine quantité de sulfure d'antimoine peut se décomposer par l'ébullition prolongée avec de l'eau et du tartre.

S'il s'agit d'analyser des combinaisons de sulfures et d'oxides métalliques qui ne puissent être réduites par le gaz hydrogène, il faut les soumettre au même traitement qu'on a coutume d'employer dans l'analyse des sulfures métalliques seuls. On en pèse une certaine quantité, qu'on fait digérer avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale, et on détermine la quantité du soufre, ainsi que celle de l'acide sulfurique qui s'est produit : puis on détermine celle de l'oxide métallique, dont une partie

existait déjà, tandis que l'autre résulte de l'action de l'acide nitrique; il est facile ensuite de calculer la quantité du sulfure et aussi celle de l'oxide métallique.

Détermination de l'acide sulfurique dans des sulfates. — La manière dont on doit s'y prendre pour analyser les sulfates se déduit déjà en partie d'elle-même de ce qui a été dit précédemment sur ce sujet. On dissout dans de l'eau les sulfates solubles, et on précipite l'acide sulfurique par la dissolution d'un tel barytique : dans la plupart des cas, on choisit la dissolution du chlorure barytique. On calcule ensuite, d'après le poids du sulfate barytique, la quantité d'acide sulfurique qu'il contient. Avant de soumettre la liqueur filtrée à un examen ultérieur, on sépare ordinairement, au moyen de l'acide sulfurique, la baryte qui a pu y être mise en excès, puis on détermine la quantité de la base qui était combinée avec l'acide sulfurique.

Mais si le sulfate qu'on désire d'analyser est insoluble dans l'eau, ce qui arrive, par exemple, à plusieurs sous-sulfates, on le dissout dans de l'acide hydrochlorique ou dans de l'acide nitrique, puis on étend d'eau la dissolution, et on la mêle avec la dissolution d'un sel barytique.

Lorsque les sulfates sont insolubles aussi, ou du moins très-peu solubles dans les acides, il faut suivre une autre marche. Les combinaisons de l'acide sulfurique avec la baryte, la strontiane, la chaux et l'oxide plombique, sont dans ce cas. Le sulfate calcique se décompose d'une manière complète quand, après l'avoir réduit en poudre, on le fait bouillir avec un excès d'une dissolution de carbonate potassique ou de carbonate sodique. On obtient alors du carbonate calcique, qui est insoluble, et qu'on réunit sur un filtre : on le lave ensuite, on le fait sécher, et on en détermine le poids. On peut aussi le faire rougir, après l'avoir pesé; mais comme la calcination pourrait lui enlever un peu d'acide carbonique, il faut, après qu'il l'a subie, le traiter ainsi que l'oxalate calcique rougi, par une dissolu-

tion de carbonate ammoniacal, en se conformant aux préceptes que j'ai tracés page 16. La liqueur qu'on a séparée du carbonate calcique par la filtration, contient, indépendamment du sulfate alcalin, le carbonate alcalin qui a été mis en excès; on l'acidifie en y versant, avec ménagement, de l'acide hydrochlorique, et on y ajoute ensuite une dissolution de chlorure barytique : il se précipite ainsi du sulfate barytique, d'après le poids duquel on calcule la quantité de l'acide sulfurique.

Les autres sulfates insolubles ou peu solubles dans l'eau et les acides ne peuvent être décomposés complètement que par le carbonate potassique ou sodique, avec lequel on les fait fondre. On prend une partie de sulfate insoluble, réduite en poudre très-fine, on la mêle, dans un creuset de platine, avec trois parties de carbonate alcalin, et on soumet le tout à l'action d'un feu capable de le fondre. S'il y a du sulfate plombique, il faut bien se garder de donner une chaleur trop forte, et d'en prolonger l'application, parce qu'il pourrait se séparer, à l'état métallique, une petite quantité de plomb, qui endommagerait beaucoup le creuset. Dans ce cas, on ne pousse pas assez le feu pour faire entrer le mélange en fonte régulière.

On ramollit ensuite la masse dans de l'eau. Si la combinaison ne contient point d'oxide plombique, mais seulement de la baryte et de la strontiane, l'eau laisse pour résidu du carbonate strontianique et du carbonate barytique, qu'on dissout dans de l'acide hydrochlorique, après les avoir lavés. On détermine ensuite la quantité de chaque terre, dans la dissolution, d'après les méthodes qui ont été indiquées précédemment. La liqueur séparée des carbonates terreux par la filtration, contient du sulfate alcalin et l'excès de carbonate alcalin; on la sursature avec circonspection au moyen de l'acide hydrochlorique, et l'on verse une dissolution de chlorure barytique dans la dissolution, pour en précipiter l'acide sulfurique. D'a-

près le poids du sulfate barytique ainsi obtenu, on calcule la quantité d'acide sulfurique que ce sel contient, et qui existait aussi dans la combinaison soumise à l'analyse.

Lorsque le sulfate contient de l'oxide plombique, l'eau par laquelle on le traite, après l'avoir fait rougir avec du carbonate alcalin, laisse une trace de cet oxide. Si l'on ne veut pas déterminer la quantité de l'acide sulfurique, on précipite immédiatement l'oxide plombique de la dissolution, à l'état de sulfure de plomb, par le moyen d'une petite quantité de sulfhydrate ammonique. Mais si l'on veut déterminer aussi la quantité de l'acide sulfurique dans la liqueur, on sursature cette dernière avec de l'acide nitrique, et on précipite l'acide sulfurique par une dissolution de nitrate barytique; puis, après en avoir séparé le sulfate barytique par la filtration, on y ajoute un peu d'une dissolution de sulfide hydrique, qui précipite les traces de plomb à l'état de sulfure. Ce qui est resté sans se dissoudre, quand on a traité par l'eau la masse rougie avec du carbonate alcalin, consiste en oxide plombique. On fait rougir ce résidu, si l'oxide est pur, dans un petit creuset de porcelaine, et on en détermine la quantité : ou bien, s'il contient d'autres substances, comme, par exemple, de l'oxide ferrique, on le dissout dans de l'acide nitrique, et on le sépare des corps étrangers, en suivant la marche que j'ai tracée plus haut.

Manière de séparer les sulfates des sulfures métalliques. — Comme plusieurs sulfures métalliques solubles dans l'eau, tels que ceux de potassium et de sodium, le sont également dans l'alcool, tandis que ce menstrue ne dissout pas la plupart des sulfates, on peut, dans un très-grand nombre de cas, recourir à lui pour séparer les uns des autres les sulfures et les sulfates, lorsque la combinaison dont l'analyse se présente à faire est sous forme solide. Ce cas est celui des combinaisons des sulfates alcalins avec les sulfures correspondans, composés qui se produisent toutes les fois

qu'on fond des carbonates alcalins avec du soufre. On fait digérer la combinaison avec de l'alcool, dans un flacon bouché à l'émeri, et on lave également avec de l'alcool le sulfate insoluble dans ce menstrue, qu'ensuite on fait sécher et rougir, après quoi on en détermine le poids. Si la combinaison contenait en outre du carbonate alcalin non encore décomposé, ce sel, qui est insoluble dans l'alcool, reste avec le sulfate. On pourrait déterminer la quantité du soufre dans la dissolution alcoolique du sulfure métallique, en y ajoutant un excès d'une dissolution alcoolique d'un sel métallique dont le métal produit avec le soufre un sulfure insoluble, par exemple, une dissolution alcoolique de chlorure cuivrique. Le sulfure métallique dissous doit être contenu dans un flacon bouché à l'émeri, et il faut aussi exécuter la précipitation dans ce flacon, afin d'éviter autant que possible le contact de l'air atmosphérique. Après avoir séparé le sulfure de cuivre qui s'est formé, on l'oxide complètement par l'acide nitrique fumant, et l'on calcule la quantité du soufre d'après celle de l'acide sulfurique produit, qu'il faut précipiter à l'aide d'une dissolution de chlorure barytique. On pourrait aussi, au lieu de celle du soufre, déterminer la quantité du métal dans la dissolution du sulfure métallique.

La séparation du sulfure de barium et du sulfate barytique, quand ils se trouvent ensemble dans une combinaison, peut être obtenue à l'aide seulement de l'eau chaude et purgée d'air, en opérant à l'abri du contact de l'air.

Si la combinaison du sulfure avec le sulfate métallique ne peut être analysée qu'à l'état de dissolution aqueuse, et non sous forme solide, on prend une partie de la liqueur, pour déterminer, à l'aide de la dissolution de chlorure cuivrique, la quantité de sulfure métallique dissous qu'elle contient, en suivant la marche qui vient d'être tracée; puis on détermine celle de l'acide sulfurique dans

une portion de la liqueur, et, d'après cette dernière donnée, on calcule la quantité du sulfate. La meilleure manière d'exécuter cette opération consiste à verser dans la dissolution du chlorure barytique, qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique. Mais comme la liqueur pourrait, dans certains cas, contenir du carbonate alcalin, il se précipiterait alors du carbonate barytique en même temps que du sulfate barytique. Il est donc toujours bon de décanter le liquide qui surnage le sulfate barytique précipité, et de traiter ce dernier par l'acide hydrochlorique. Si le sulfate barytique contenait un peu de soufre précipité, il n'en résulterait aucun inconvénient, puisque l'on volatiliserait ce soufre en faisant rougir le sel.

Manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide sélénieux. — Quand ces deux acides existent ensemble dans une dissolution, on peut, après avoir ajouté de l'acide hydrochlorique à celle-ci, les séparer par le moyen de la dissolution de chlorure barytique, qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique, tandis que le sélénite barytique reste dissous dans l'acide hydrochlorique libre. Après avoir réuni le sulfate sur un filtre, on précipite l'acide sélénieux à l'état de sélénium, au moyen du sulfite ammonique.

On emploie la même méthode pour déterminer les deux acides dans leurs sels.

Manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide sélénique. — Lorsque ces deux acides sont ensemble, à l'état soit de liberté, soit de sels, on ne peut les séparer l'un de l'autre qu'en prenant leur dissolution concentrée, ou, si les sels sont secs, en les dissolvant dans une petite quantité d'eau, y ajoutant de l'acide hydrochlorique, et faisant bouillir le tout jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus l'odeur de chlore, et que tout l'acide sélénique soit complètement transformé en acide sélénieux; on peut alors séparer celui-ci de l'acide sulfurique par le procédé qui vient d'être

indiqué. A l'égard des sels insolubles dans l'eau et les acides, la séparation s'opère de la même manière, par l'ébullition avec de l'acide hydrochlorique.

Manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide arsenieux et de l'acide arsenique. — Quand les acides existent à l'état de liberté, ou sous la forme de sels, on ajoute de l'acide hydrochlorique à leur dissolution, et on y verse ensuite une dissolution d'un sel barytique. S'ils sont insolubles dans l'eau, on les dissout par de l'acide hydrochlorique, ou, en certaines circonstances, par de l'acide nitrique, et l'on verse une dissolution d'un sel barytique dans la liqueur acide, après l'avoir étendue d'eau. Le seul acide sulfurique se précipite par là à l'état de sulfate barytique: l'arseniate et l'arsenite barytiques restent dissous dans l'acide libre. On détermine ensuite les quantités de ces acides en les précipitant à l'état de sulfure d'arsenic, par le moyen du gaz sulfide hydrique. Si l'on veut déterminer ces acides d'après la méthode de Berthier (p. 254), il faut commencer par débarrasser la liqueur de la baryte qui a pu y être mise en excès : à cet effet, on y verse de l'acide sulfurique étendu.

Manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide chromique. — La meilleure manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide chromique et les sulfates des chromates, consiste à traiter la combinaison comme celle d'acide sulfurique et d'acide sélénique, et à opérer de la manière suivante: On dissout la combinaison dans un peu d'eau, et après avoir ajouté une suffisante quantité d'acide hydrochlorique, on fait bouillir la liqueur avec ménagement jusqu'à ce que l'odeur du chlore ne s'aperçoive plus; ensuite on l'étend d'eau. On peut alors précipiter l'oxide chromique qui s'est formé, par l'ammoniaque. On filtre la liqueur, on l'acidifie en y versant de l'acide hydrochlorique, et on en précipite l'acide sulfurique, à l'état de sulfate barytique, par la dissolution d'un sel barytique.

On peut aussi procéder en sens inverse, c'est-à-dire précipiter d'abord l'acide sulfurique par un sel barytique, et ensuite l'oxide chromique par l'ammoniaque; cependant il faut avoir soin, dans ce dernier cas, avant d'opérer la seconde précipitation, d'enlever l'excès de baryte existant dans la liqueur, par le moyen de l'acide sulfurique.

On ne doit pas ajouter d'alcool à l'acide hydrochlorique pour accélérer la réduction de l'acide chromique en oxide chromique, parce qu'alors la totalité de l'acide sulfurique ne pourrait point être précipitée à l'état de sulfate barytique.

C'est également au moyen de l'ébullition avec l'acide hydrochlorique qu'on opère la séparation des deux acides dans celles de leurs combinaisons que ni l'eau ni les acides ne dissolvent. Cependant il est nécessaire d'employer ces combinaisons réduites en poudre très-fine, ou même atténuées par la lévigation; car, à défaut de cette précaution, le sulfate qui reste sans se dissoudre pourrait retenir une certaine quantité de chromate non décomposé, qui le colorerait.

Manière de séparer l'acide sulfurique de l'acide vanadique et de l'oxide vanadique. — Il suffit de la seule chaleur pour séparer l'acide sulfurique de l'acide vanadique. Quand il s'agit de déterminer quantitativement l'acide sulfurique dans une dissolution qui contient de l'acide ou de l'oxide vanadique, on y parvient bien au moyen d'une dissolution de chlorure barytique; mais lors même qu'avant la précipitation, on a eu soin d'acidifier la liqueur avec de l'acide hydrochlorique, le sulfate barytique obtenu de cette manière retient encore, après le lavage, un peu d'oxide vanadique, qui fait qu'étant humide il a une faible teinte de bleu, et que la calcination lui en communique une de jaune. On pèse le sulfate barytique, puis on le fond avec du bisulfate potassique, qui en devient jaune.

On traite la masse fondue par l'eau, et après un lavage complet, on fait rougir le sulfate barytique, dont on détermine le poids. La perte fait connaître à combien s'élève la petite quantité d'acide vanadique qui s'est précipitée en premier lieu avec le sulfate barytique. On verse de l'acide sulfurique dans la liqueur séparée de ce dernier sel par la filtration, afin d'enlever la baryte en excès; on l'évapore jusqu'à siccité, et on fait rougir la masse sèche pour dissiper l'acide sulfurique; il reste de l'acide vanadique, à la somme duquel on ajoute la petite quantité du même acide qui s'était précipitée avec le sulfate barytique.

Détermination de l'acide sulfureux dans les sulfites. — La meilleure manière d'analyser les combinaisons de l'acide sulfureux avec des bases, consiste à les oxider et à les convertir en sulfates, qu'on traite ensuite d'après les méthodes qui ont été exposées précédemment. Il faut cependant user de circonspection lorsqu'on oxide ces combinaisons. Lorsqu'on en a une dissolution concentrée, il est nécessaire d'y ajouter de l'acide nitrique fort ou de l'eau régale, et de faire digérer le tout pendant longtemps à la chaleur, afin que l'acide sulfureux soit complétement oxidé. Pour prévenir le moindre dégagement de gaz acide sulfureux, il est bon aussi de chauffer la dissolution avant d'y ajouter l'acide nitrique fort. Ce qu'il y a de mieux à faire ici, c'est de prendre de l'acide nitrique fumant. Cependant si la dissolution des sulfites est étendue, ou si l'acide sulfureux existe à l'état de liberté dans une liqueur, on ne peut pas bien l'oxider par l'acide nitrique. Il est préférable alors de faire passer un courant de chlore gazeux à travers la dissolution, jusqu'à ce que la conversion en acide sulfurique soit complète. On ne peut se dispenser, après avoir saturé la liqueur de chlore à froid, de la chauffer, et de continuer encore pendant quelque temps à y faire arriver du chlore gazeux. On la précipite ensuite par la dissolution d'un sel barytique, et

d'après la quantité de sulfate barytique qu'on obtient, on calcule celle de l'acide sulfureux.

Lorsque les sulfites qu'on se propose d'analyser sont à l'état sec, on les met dans un flacon bouché à l'émeri, et on les y oxide par l'acide nitrique fumant, en procédant de la même manière qu'il a été prescrit précédemment de le faire pour l'oxidation des sulfures. Le sulfite étant oxidé, si la base n'est point volatile, et si le sel était neutre, on peut faire rougir la masse oxidée dans un creuset de platine : il reste un sulfate neutre.

Les sulfites solides s'oxident mieux quand on les fait rougir avec du nitrate potassique que quand on les traite par l'acide nitrique fumant. On pèse une certaine quantité du sel qu'on veut analyser, on le pulvérise, on mêle la poudre avec quatre à cinq fois son poids de nitrate potassique, et l'on met encore un peu de nitre sur le mélange; on chauffe le tout peu à peu, dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce qu'il entre en fusion; l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique, avec dégagement d'acide nitreux. Si le nitrate potassique a été mêlé avec une quantité égale à la sienne de carbonate potassique ou sodique, on peut chauffer le mélange dans un creuset de platine, sur la lampe à esprit-de-vin. On verse sur la masse refroidie de l'eau, dans laquelle elle se dissout si elle ne contient point de bases qui, avec l'acide sulfurique, forment des combinaisons insolubles. On sursature ensuite la dissolution avec de l'acide hydrochlorique; on précipite l'acide sulfurique par une dissolution de chlorure barytique, et d'après la quantité qu'on obtient de cet acide, on calcule celle de l'acide sulfureux.

On peut, au lieu de nitrate potassique, employer le chlorate potassique. Il est bon de le mêler avec du carbonate potassique ou sodique, et de réunir ensuite ce mélange avec le sulfate qu'on veut analyser. Le mélange est chauffé jusqu'au rouge cerise dans un creuset de platine;

après quoi la masse rougie est traitée de même que celle qui a été fondue avec du nitre.

Détermination de l'acide hyposulfurique et de ses sels. — Si cet acide ou ses sels se trouvent dans des dissolutions concentrées, on a recours à de l'acide nitrique fort, pour les oxider, comme l'on fait à l'égard des sulfites. Il faut employer ici la chaleur, parce que l'oxidation ne s'opère point à froid. On peut aussi oxider la dissolution par du gaz chlore, qu'on y fait passer tandis qu'on la chauffe. L'acide sulfurique provenant de l'oxidation de l'acide hyposulfurique est précipité par une dissolution d'un sel barytique, et d'après sa quantité on calcule celle de l'acide hyposulfurique.

Lorsqu'on analyse des hyposulfates neutres et secs, en les oxidant par le moyen de l'acide nitrique fumant, il ne faut pas évaporer la masse jusqu'à siccité, et faire rougir le résidu sec, car cette oxidation donne naissance à des bisulfates ou à des sulfates neutres et à un excès d'acide sulfurique. On doit donc étendre d'eau la masse qui a été oxidée par l'acide nitrique, et déterminer, au moyen de la dissolution d'un sel barytique, la quantité d'acide sulfurique qui a été obtenue de cette manière.

La conversion en acide sulfurique de l'acide hyposulfurique engagé dans des combinaisons, peut, comme l'oxidation des sulfites, s'obtenir en fondant les hyposulfates, dans un creuset de platine, avec du nitrate ou du chlorate potassique qui a été mêlé avec du carbonate potassique ou sodique. La masse rougie est ensuite traitée comme celle qui résulte des sulfites oxidés par les mêmes moyens. Cependant l'oxidation des hyposulfates exige plus de circonspection que celle des sulfites, parce que la réaction est un peu plus vive.

On peut aussi, pour analyser les hyposulfates secs, en faire rougir une certaine quantité dont le poids soit connu. Après l'opération, il reste un sulfate neutre, dont on dé-

termine la quantité ; du gaz acide sulfureux et de l'eau de cristallisation se dégagent pendant sa durée. L'acide sulfurique qui existe dans le sulfate contient moitié plus de soufre que l'acide hyposulfurique de l'hyposulfate. On calcule d'après cela la quantité de ce dernier acide, qui fait aussi connaître celle de l'eau de cristallisation.

Détermination de l'acide hyposulfureux et de ses sels. — Lorsqu'on a des hyposulfites sous forme solide à analyser, il faut, comme dans le cas des hyposulfates secs, les oxider, avec la circonspection convenable, par le moyen de l'acide nitrique fumant. On étend d'eau la masse oxidée. Si un peu de soufre a été mis en liberté, on le réunit sur un filtre, et on le détermine à part. Une dissolution d'un sel barytique versée ensuite dans la liqueur, en précipite l'acide sulfurique, d'après la quantité duquel on calcule celle de l'acide hyposulfureux.

Si l'oxidation d'un hyposulfite doit être exécutée au moyen de la fusion avec du nitrate ou du chlorate potassique, il faut procéder d'une manière plus circonspecte que quand on traite les sulfites et les hyposulfites par ces sels, car la réaction est beaucoup plus vive ici. Le nitrate ou chlorate potassique, auquel on a ajouté du carbonate potassique ou sodique, est mêlé intimement avec l'hyposulfite, dans un creuset de platine, et l'on met encore par dessus le mélange une couche du sel destiné à produire l'oxidation. Après la fusion, on traite la masse par l'eau, l'acide hydrochlorique et une dissolution de chlorure barytique, absolument de même qu'on fait à l'égard des sulfites et des hyposulfates qui ont été fondus avec ces sels.

Cependant lorsqu'un hyposulfite est contenu dans une dissolution, ni l'acide nitrique, ni l'eau régale, ni même le chlore gazeux ne peuvent convertir sûrement et sans perte l'acide hyposulfureux en acide sulfurique. Les acides libres qu'on verse dans les dissolutions des hyposulfites transforment l'acide hyposulfureux en acide sulfureux

et en soufre qui se dépose : un laps de temps assez long s'écoule avant que cette décomposition soit achevée; mais il y a toujours à craindre, même en opérant avec du chlore gazeux, qu'un peu d'acide sulfureux se volatilise, et cet accident est surtout à redouter quand le courant de gaz chlore marche avec trop de lenteur. C'est pourquoi on doit préférer une autre méthode pour déterminer l'acide hyposulfureux dans ses dissolutions neutres.

La meilleure manière de s'y prendre est celle qui suit : On mêle la dissolution de l'hyposulfite avec une dissolution de nitrate argentique neutre, en ayant soin de mettre un assez grand excès de cette dernière. On chauffe ensuite le tout. L'acide hyposulfureux se décompose : la moitié de son soufre, s'appropriant l'oxigène de tout l'acide et celui de la portion d'oxide argentique qui est décomposée se convertit en acide sulfurique, qui reste dans la dissolution, à l'état de sulfate argentique; l'autre moitié du soufre se combine avec l'argent réduit, et se précipite sous la forme de sulfure d'argent noir. On réunit ce sulfure sur un filtre, et on le lave bien, de préférence avec de l'eau chaude, parce que le sulfate argentique est peu soluble. On prend une dissolution de nitrate barytique, qui doit être exempte de chlorure barytique, on la verse dans la liqueur filtrée, et on précipite, à l'état de sulfate barytique, l'acide sulfurique, d'après la quantité duquel on peu déjà calculer celle de l'acide hyposulfureux, puisque l'acide sulfurique qui s'est produit dans le cours de l'opération contient la moitié du soufre qui existait dans la totalité de l'hyposulfite. On pourrait de même évaluer la quantité de l'acide hyposulfureux d'après celle du sulfure d'argent, puisque ce corps contient la moitié de son soufre.

Dans cette méthode d'analyse, il est nécessaire que la dissolution de nitrate argentique dont on fait usage soit étendue, afin que l'acide nitrique mis en liberté ne puisse

point exercer d'action oxidante sur le sulfure d'argent produit. Il importe d'autant plus de prendre cette précaution que, pour accélérer la décomposition, on est obligé de chauffer le tout. Or, si l'acide nitrique, mis en liberté, venait à abandonner de l'oxigène, la quantité de l'acide sulfurique augmenterait dans la dissolution. Si la liqueur contient un chlorure métallique, le sulfure d'argent qui se produit est mêlé avec du chlorure argentique; on est donc alors obligé d'employer une plus grande quantité de dissolution de nitrate argentique, puisque celle-ci doit être en excès.

Manière de séparer les hyposulfites des sulfures métalliques. — Des combinaisons d'hyposulfites et de sulfures métalliques ont lieu quand on fond du soufre avec un hydrate alcalin, ou qu'on le fait bouillir avec la dissolution d'un alcali. Lorsqu'il s'agit d'en faire l'analyse, si elles sont à l'état de dissolution, on introduit la liqueur dans un flacon bouché à l'émeri, où elle puisse être garantie du contact de l'air, et on l'y mêle avec un sel zincique neutre. Il se précipite, aux dépens du sulfure métallique dissous, un sulfure de zinc blanc, qu'on recueille sur un filtre, dès qu'il s'est complètement déposé, et qu'on lave avec peu d'eau. On ne doit pas employer pour le laver de l'eau à laquelle on ait ajouté un peu de sulfhydrate ammonique. C'est pourquoi il importe d'exécuter le lavage avec une grande promptitude, et, pendant sa durée, de mettre autant que possible le précipité à l'abri du contact de l'air. Après que ce précipité est lavé, on l'oxide au moyen de l'acide nitrique fumant, on détermine la quantité d'acide sulfurique qui se produit par-là, et, d'après cette quantité, on calcule celle du soufre existant dans le sulfure métallique dissous. A la liqueur séparée du sulfure de zinc par la filtration, on ajoute une dissolution étendue de nitrate argentique; on chauffe le tout, et on détermine la quantité de l'acide hyposulfureux, en s'y prenant comme il a été dit plus haut. Prenant ensuite la liqueur qui a été séparée

du sulfure d'argent par la filtration, ou mieux encore une nouvelle dissolution d'un poids quelconque de la combinaison, on détermine la quantité de l'alcali, dont une partie était contenue dans cette dernière à l'état de sulfure métallique.

Il ne faut pas, au lieu du sel zincique, prendre un sel cuivrique ou plombique, quoique les sulfures métalliques produits par ceux-ci soient plus faciles à laver avec de l'eau pure que le sulfure de zinc; car l'oxide cuivrique décompose l'acide hyposulfureux, et l'oxide plombique forme avec lui un sel qui est peu soluble. On ne doit pas non plus prendre pour sel zincique le sulfate ou le chlorure zincique, parce qu'alors la détermination de l'acide hyposulfureux présenterait quelques difficultés. C'est donc du nitrate neutre ou de l'acétate zincique qu'on doit faire choix.

L'analyse des combinaisons d'hyposulfites et de sulfures métalliques peut se faire aussi en ajoutant à la dissolution de ces composés un excès d'une dissolution étendue de nitrate argentique, et faisant chauffer le tout jusqu'à ce que la décomposition de l'acide hyposulfureux soit complète. Après avoir séparé le sulfure d'argent par la filtration, on précipite l'acide sulfurique produit par la décomposition de l'acide hyposulfureux en versant une dissolution de nitrate barytique dans la liqueur filtrée; la quantité de sulfate barytique qu'on obtient sert à calculer celle d'acide hyposulfureux qui existe dans la combinaison, puisque la quantité de soufre contenue dans cet acide est double de celle que renferme le sulfate barytique. Le sulfure d'argent qu'on a obtenu est ensuite oxidé avec de l'acide nitrique fumant qui soit exempt d'acide hydrochlorique, et après avoir ajouté une quantité d'eau convenable, on précipite la liqueur par le moyen d'une dissolution de nitrate barytique. On déduit du sulfate barytique qui se forme ainsi, une quantité de soufre égale à celle qu'on avait

précédemment obtenue par la détermination de l'acide hyposulfureux; le reste du soufre de ce sel est celui du sulfure métallique contenu dans la combinaison.

Détermination des quantités des acides de soufre, quand il s'en trouve plusieurs ensemble. — Lorsqu'une dissolution contient plusieurs acides du soufre, et qu'on veut en déterminer les quantités, on employe pour cela des méthodes différentes.

Si une liqueur contient de l'acide sulfurique et de l'acide hyposulfurique, tous deux à l'état de liberté, la meilleure manière de déterminer la quantité de chaque acide est la suivante : On ajoute à cette liqueur une dissolution d'hydrate barytique en excès, et d'après le poids du sulfate barytique, pendant la filtration duquel il faut éviter le contact de l'air, on détermine la quantité de l'acide sulfurique. On fait ensuite passer un courant de gaz acide carbonique à travers la liqueur, puis on la chauffe pour précipiter ainsi l'excès qu'on a mis de baryte; ou bien on évapore lentement la dissolution jusqu'à siccité, opération pendant laquelle la baryte libre se combine avec de l'acide carbonique, de sorte que, quand on vient à redissoudre la masse dans de l'eau, cette terre ne se dissout plus. Dans les deux cas, on sépare le carbonate barytique par la filtration, et on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur filtrée, jusqu'à qu'il ne s'y forme plus de précipité de sulfate barytique; on détermine alors la quantité de baryte contenue dans le sulfate qui s'est précipité, et l'on calcule celle d'acide hyposulfurique qui est nécessaire pour la saturer.

L'analyse s'exécute de la même manière lorsque la liqueur contient, outre de l'acide sulfurique, la combinaison de carbure hydrique avec l'acide sulfurique qui porte le nom d'acide sulfovinique, et qui se rapproche de l'acide hyposulfurique, quant à ses propriétés.

Cependant, si les acides sulfurique et hyposulfurique

sont combinés avec des bases, et qu'il faille déterminer la quantité de chacun, le mieux est d'analyser deux portions et la combinaison. On détermine la quantité de l'acide sulfurique dans l'une, par les procédés ordinaires, c'est-à-dire en ajoutant à la liqueur la dissolution d'un sel barytique, et calculant, d'après le poids du sulfate barytique qui se produit, la quantité d'acide sulfurique qu'elle contient. Quant à l'autre portion de la combinaison, on la traite par l'acide sulfurique, par l'eau régale, par le nitrate potassique, ou par le chlorate potassique, afin d'y transformer l'acide hyposulfurique en acide sulfurique, comme je l'ai dit précédemment. Lorsque l'opération est achevée, on précipite l'acide sulfurique par le moyen d'un sel barytique, et on en détermine la quantité. La différence entre les deux quantités d'acide sulfurique qu'on obtient dans les deux expériences, indique la quantité d'acide sulfurique qui a été produite par l'oxidation de l'acide hyposulfurique, ce qui permet de calculer aisément à combien s'élevait ce dernier.

Lorsqu'une combinaison contient des sulfates et des sulfites, les quantités des deux acides peuvent être déterminées de la même manière; seulement, pour déterminer l'acide sulfurique, il faut, avant de le précipiter, acidifier la dissolution en y ajoutant de l'acide hydrochlorique.

Quant, au contraire, des sulfates et des hyposulfites existent ensemble dans une combinaison, la méthode qui vient d'être décrite conduit plus difficilement à la détermination des quantités des deux acides que lorsqu'il s'agit des mélanges de sulfates avec des hyposulfates et des sulfites. En effet, si la dissolution est neutre, et qu'on y verse une dissolution de chlorure barytique, en même temps que le sulfate barytique, il se précipite aussi de l'hyposulfite barytique, qui est peu soluble, mais dont cependant on parvient à débarrasser complètement le sulfate par un lavage à grande eau. Il ne faut pas ajouter

d'acide libre dans la vue de dissoudre l'hyposulfite barytique, parce qu'alors l'acide de ce sel serait décomposé en acide sulfureux et en soufre.

Une méthode plus facile, pour déterminer les acides dans les combinaisons de sulfates avec des hyposulfites est celle-ci : A la dissolution on en ajoute une étendue de nitrate argentique, et on chauffe le tout jusqu'à ce que l'acide hyposulfureux soit décomposé. On réunit sur un filtre pesé le sulfure d'argent qui s'est produit, on le fait sécher, et on en détermine la quantité, d'après laquelle on détermine celle du soufre contenu dans l'acide hyposulfureux, ou bien on l'oxide au moyen de l'acide nitrique fumant, qui doit être exempt d'acide hydrochlorique, on détermine la quantité de l'acide sulfurique produit par l'oxidation, et on calcule d'après cela celle de l'acide hyposulfureux. La liqueur séparée du sulfure d'argent par la filtration, est précipitée par une dissolution de nitrate barytique. La quantité de sulfate barytique qui se produit sert à calculer celle de l'acide sulfurique. On déduit de cette dernière la quantité du même acide qui a été produite par l'oxidation de l'acide hyposulfureux, et dont la proportion de soufre est la même que celle qui existe dans le sulfure d'argent obtenu ; le reste indique la quantité d'acide sulfurique contenu dans le sulfate qui faisait partie de la combinaison.

XLIII. PHOSPHORE.

Détermination de l'acide phosphorique.—L'acide phosphorique peut être déterminé quantitativement de la même manière que l'acide arsenique, quand il se trouve dissous dans une liqueur qui ne contient, avec lui, que de l'acide nitrique. On ajoute à la dissolution un poids connu d'oxide plombique pur et récemment calciné, puis on évapore jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu dans une

petite capsule de platine tarée. On trouve ensuite la quantité de l'acide phosphorique sec, en déduisant du poids de la masse rougie celui de l'oxide plombique qu'on a ajouté.

La détermination de l'acide phosphorique exige également qu'il n'y ait pas dans la dissolution d'acide susceptible de former avec l'oxide plombique un sel qui ne soit point converti en oxide plombique pur par la calcination.

La détermination quantitative de l'acide phosphorique, peut encore être obtenue au moyen du fer métallique, d'après la méthode que Berthier a fait connaître pour l'acide arsenique, et dont j'ai donné la description p. 254. Cette méthode a l'avantage de pouvoir être employée dans plusieurs cas où il est impraticable de déterminer l'acide phosphorique à l'aide de l'oxide plombique : car, lorsqu'on l'emploie, il n'y a pas d'inconvénient à ce que la liqueur contienne, non-seulement de l'acide nitrique, mais encore de l'acide hydrochlorique, de l'acide sulfurique et même des alcalis fixes. Comme l'acide phosphorique ne saurait être, à l'instar de l'acide arsenique, déterminé quantitativement au moyen du gaz sulfide hydrique, la méthode de Berthier peut rendre plus de services pour la détermination de l'acide phosphorique, que pour celle de l'acide arsenique. On emploie un peu moins d'une partie de fer métallique pour deux parties d'acide phosphorique qu'on soupçonne dans la liqueur. Comme dans la détermination de l'acide arsenique, de même aussi dans celle de l'acide phosphorique, un excès d'oxide ferrique, loin d'être nuisible, est au contraire avantageux. Quand on met trop peu de dissolution ferrique dans la liqueur, pour qu'il puisse se former du sous-phosphate ferrique, l'ammoniaque dissout du phosphate ferrique.

On rencontre quelquefois les plus grandes difficultés à séparer l'acide phosphorique d'autres substances. La ma-

nière la plus exacte d'en déterminer la quantité, dans l'analyse des phosphates, consiste à prendre un poids quelconque de la combinaison, à y déterminer seulement la quantité des bases ou des substances qui sont combinées avec l'acide phosphorique, et à considérer la perte comme représentant ce dernier.

Détermination des acides phosphoreux et hypophosphoreux. — Les acides phosphoreux et hypophosphoreux peuvent être déterminés quantitativement, dans une liqueur, par une méthode analogue à celle qu'on emploie pour l'acide phosphorique. A la dissolution on ajoute un poids connu d'oxide plombique, et en même temps autant d'acide nitrique qu'il en faut pour faire passer l'acide phosphoreux ou l'acide hypophosphoreux à un degré plus élevé d'oxidation. Lorsqu'ensuite on a réduit le tout à un très-faible volume par l'évaporation, on le verse dans une petite capsule de platine tarée, où on l'évapore jusqu'à siccité; puis on fait rougir la masse sèche, et on en détermine le poids. Le résidu consiste en acide phosphorique et oxide plombique. Si l'on en déduit le poids de l'oxide plombique dont on s'est servi, on apprend combien il contient d'acide phosphorique, d'après le poids duquel on calcule ensuite la quantité des acides phosphoreux et hypophosphoreux.

C'est principalement le nitrate plombique produit dans le cours de l'opération qui complète l'oxidation de l'acide phosphoreux et de l'acide hypophosphoreux pendant la calcination du résidu. Il faut procéder avec ménagement à cette calcination, car la masse se boursoufle, d'où pourrait aisément résulter une perte. La conduite imprudente de la chaleur pourrait aussi entraîner une perte dans le cas où l'on aurait employé une trop grande quantité d'oxide plombique, parce qu'alors il se serait formé trop de nitrate plombique, qui décrépiterait fortement avant de se décomposer.

Les acides phosphoreux et hypophosphoreux ne peu-

vent être convertis en acide phosphorique, par l'acide nitrique, que dans une dissolution très-concentrée et avec le secours de la chaleur. C'est pourquoi, lorsqu'on veut les déterminer quantitativement au moyen du fer métallique, d'après la méthode de Berthier, il faut, après avoir ajouté de l'acide nitrique, évaporer la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un petit volume. Cependant il peut aisément arriver qu'un peu de l'acide phosphorique qui est produit se volatilise par l'action de la chaleur. Cet effet n'a pas lieu lorsque, indépendamment de l'acide nitrique, on ajoute encore du nitrate potassique à la liqueur, et qu'on évapore le tout jusqu'à siccité. On peut alors dissoudre dans l'eau la masse oxidée, la sursaturer avec de l'acide nitrique ou de l'acide hydrochlorique, et déterminer, au moyen du fer, l'acide phosphorique qui a été produit.

Il est à propos, quand on détermine les acides phosphoreux et hypophosphoreux, de n'employer cette méthode qu'autant qu'il y a dans la liqueur de l'acide hydrochlorique, de l'acide sulfurique ou des alcalis, auquel cas on ne saurait mettre en usage celle qui consiste à déterminer ces acides par le moyen de l'oxide plombique. Du reste, cette dernière méthode est préférable en l'absence des substances que je viens d'énumérer.

Manière de séparer l'acide phosphorique de l'acide sulfurique. — On sépare très-exactement l'acide phosphorique de l'acide sulfurique à l'aide de la dissolution d'un sel barytique, qui, mise en excès, ne précipite d'une dissolution acide que du sulfate barytique, tandis que du phosphate barytique reste dissous dans la liqueur. D'après le poids du sulfate barytique, on calcule la quantité de l'acide sulfurique qu'il contient. On peut bien ensuite déterminer, dans la liqueur filtrée, la quantité de l'acide phosphorique, en saturant la dissolution avec de l'ammoniaque, qui précipite du phosphate barytique; mais cette

méthode ne procure pas un résultat fort exact. Le phosphate barytique n'est pas complètement précipité par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque; il reste toujours en dissolution une quantité d'autant plus considérable de ce sel, que la liqueur est plus acide, parce qu'alors il se forme davantage de sel ammonique, qui dissout un peu de phosphate barytique. La quantité de phosphate barytique qui ne se précipite point est surtout assez grande lorsque la dissolution contenait de l'acide hydrochlorique libre. Le phosphate barytique est tellement soluble dans une dissolution de chlorure ammonique, qu'une solution de chlorure barytique ajoutée à une solution d'acide phosphorique contenant beaucoup d'acide hydrochlorique, et sursaturée ensuite avec de l'ammoniaque, ne précipite souvent pas la moindre trace de phosphate barytique. En pareil cas, le meilleur moyen auquel on puisse recourir pour déterminer quantitativement l'acide phosphorique dans la liqueur, après avoir enlevé l'acide sulfurique, est le fer employé d'après la méthode de Berthier; mais alors il faut avoir soin de débarrasser la dissolution de l'excès du sel barytique qu'elle contient, en y versant de l'acide sulfurique étendu.

Manière de séparer l'acide phosphorique des acides de l'arsenic, de ceux du sélénium et de l'oxide tellurique. — On sépare très-bien l'acide phosphorique des acides de l'arsenic par le moyen du gaz sulfide hydrique, qui, dirigé à travers la liqueur acide, ne précipite que les acides de l'arsenic, à l'état de sulfure d'arsenic, tandis qu'il n'exerce aucune action sur l'acide phosphorique. On détermine alors la quantité de l'acide arsenique d'après le poids du sulfure d'arsenic qu'on a obtenu, en suivant la marche qui a été tracée précédemment, p. 251. Si l'on veut déterminer la quantité de l'acide phosphorique dans la liqueur séparée du sulfure d'arsenic par la filtration, on peut le faire à l'aide de l'oxide plombique, ainsi que je l'ai dit plus haut. Cependant on conçoit qu'il ne faut pas que la disso-

lution contienne alors autre chose que de l'acide nitrique, et qu'il ne doit pas s'y trouver d'acides susceptibles de former avec l'oxide plombique des sels qui puissent résister à l'action du feu. Il faut avoir soin aussi de faire préalablement disparaître jusqu'à la moindre trace de sulfide hydrique qu'elle pourrait tenir en dissolution. Cependant la détermination de l'acide phosphorique, en pareil cas, s'exécute mieux par le fer métallique que par l'oxide plombique.

La méthode qui sert à séparer l'acide phosphorique des acides de l'arsenic pourrait être employée aussi pour le dégager de l'oxide tellurique et de l'acide sélénieux, si ces substances se trouvaient avec lui dans une combinaison. Cependant la séparation s'obtiendrait bien mieux alors par le moyen de l'acide sulfureux. L'acide sélénique peut être séparé de l'acide phosphorique par le même procédé que celui auquel on a recours pour séparer ce dernier de l'acide sulfurique, c'est-à-dire à l'aide d'une dissolution d'un sel barytique. Il faudrait choisir pour cela le nitrate barytique. Mais si de l'acide hydrochlorique a été ajouté à la dissolution, on doit chauffer le tout avec un excès de cet acide, afin de convertir l'acide sélénique en acide sélénieux, qu'on précipite ensuite par l'acide sulfureux.

Manière de séparer l'acide phosphorique de l'acide vanadique.—Pour séparer ces deux acides l'un de l'autre, on les combine avec de l'ammoniaque, on dissipe l'excès de l'alcali volatil par le secours de la chaleur, et on ajoute ensuite à la dissolution une dissolution de chlorure ammonique, dans laquelle le vanadate ammonique est insoluble. On lave ensuite ce dernier sel avec une dissolution de chlorure ammonique, et on le convertit en acide vanadique, en le chauffant avec ménagement, à l'air. Puis on détermine l'acide phosphorique dans la liqueur qui a été séparée du vanadate ammonique par la filtration.

L'acide vanadique forme avec les acides phosphorique

et silicique des combinaisons doubles, qui cristallisent, sont solubles dans l'eau et peuvent être analysées quantitativement de la manière suivante: On commence par les chauffer légèrement, afin de déterminer l'eau de cristallisation, puis on traite le sel par une dissolution de carbonate ammoniacal; l'acide silicique reste; on en détermine la quantité; ensuite on volatilise l'excès de carbonate ammoniacal, et on sépare le vanadate ammonique du phosphate ammonique par les moyens qui viennent d'être indiqués.

Manière de séparer l'acide phosphorique des oxides d'antimoine, d'étain, d'or, de mercure, de cuivre, de bismuth, de plomb et de cadmium. — Quand de l'acide phosphorique est combiné avec ces oxides, on prend une certaine quantité de la combinaison, on la pèse, et on la dissout dans un acide; la plupart du temps on fait choix pour cela de l'acide hydrochlorique; les seuls cas où l'on ne puisse l'employer sont ceux où la combinaison contient soit de l'oxide plombique, soit de l'oxide argentique. On étend d'eau la dissolution, et on précipite l'oxide par un courant de gaz sulfide hydrique. Le sulfure métallique qu'on a obtenu est traité d'après les méthodes décrites précédemment, et on détermine la quantité de l'oxide. Le mieux est de déduire la quantité d'acide phosphorique de la perte: du reste, on peut aussi déterminer cet acide au moyen du fer, après avoir fait disparaître jusqu'aux moindres traces de sulfide hydrique.

Lorsque l'acide phosphorique est combiné avec de l'oxide argentique ou de l'oxide plombique, on peut procéder d'une autre manière; on dissout la combinaison dans de l'acide nitrique, qui seul alors peut être employé, et on précipite l'oxide argentique de la dissolution par l'acide hydrochlorique. D'après la quantité qu'on obtient de chlorure argentique, on calcule celle de l'oxide argentique, qui fait connaître aussi celle de l'acide phospho-

rique, à moins qu'on ne veuille encore déterminer cette dernière au moyen du fer.

S'il y a de l'oxide plombique dans la dissolution, on le précipite par l'acide sulfurique, et on ajoute de l'alcool à la liqueur : le sulfate plombique se sépare alors d'une manière complète, parce qu'il est absolument insoluble dans une liqueur spiritueuse. On le lave avec de l'alcool. D'après le poids du sulfate plombique qui a été obtenu, on calcule celle de l'oxide plombique, et la quantité de l'acide phosphorique se déduit ensuite de la perte.

Manière de séparer l'acide phosphorique de l'acide arsenique et des oxides qui viennent d'être nommés. — Lorsqu'une substance qu'on veut analyser est composée d'acide phosphorique, d'acide arsenique et d'un des oxides précédemment désignés, que le gaz sulfide hydrique précipite complètement d'une dissolution acide, combinaisons qui existent dans la nature, et où les acides phosphorique et arsenique, qui sont isomorphes, peuvent se substituer l'un à l'autre dans les proportions les plus variées, deux méthodes différentes se présentent pour exécuter l'analyse. On dissout la combinaison dans un acide; la plupart du temps on prend de l'acide hydrochlorique; mais dans certains cas l'acide nitrique convient mieux. L'une des méthodes consiste à étendre la dissolution d'une suffisante quantité d'eau, et à précipiter l'oxide métallique, sous la forme de sulfure métallique, par le moyen du gaz sulfide hydrique. On sépare ensuite le sulfure d'arsenic et le sulfure métallique l'un de l'autre, et l'on détermine la quantité tant de l'acide arsenique que de l'oxide métallique. Suivant l'autre méthode, on sursature la dissolution acide avec de l'ammoniaque, et l'on y ajoute du sulfhydrate ammonique en quantité suffisante pour précipiter seulement l'oxide métallique à l'état de sulfure métallique : puis, après avoir filtré la liqueur, on en précipite le sulfure d'arsenic par l'acide hydrochlorique étendu ou

par l'acide acétique. Il faut, dans ce cas, que la substance ne contienne point d'oxides d'antimoine et d'étain, parce que les sulfures de ces deux métaux sont, comme celui d'arsenic, solubles dans un excès de sulfhydrate ammonique. Ayant déjà précédemment fait connaître les précautions qu'on ne doit pas négliger de prendre dans des analyses de ce genre, je puis me dispenser de les rappeler ici. Après qu'on a trouvé la quantité de l'acide arsenique et celle de l'oxide métallique, on calcule d'après la perte la quantité de l'acide phosphorique, qui n'éprouve aucun changement de la part ni du gaz sulfide hydrique, ni du sulfhydrate ammonique.

La marche de l'analyse est la même quand la combinaison se compose d'acide phosphorique, d'acide arsenieux et d'un des oxides métalliques qui ont été désignés.

Manière de séparer l'acide phosphorique des oxides de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse. — Lorsque l'acide phosphorique est combiné avec ces oxides métalliques, la meilleure méthode pour analyser la combinaison est celle qui suit : On en prend une certaine quantité, que l'on pèse, et on la dissout dans un acide; l'acide hydrochlorique est celui qui convient le mieux pour cela ; on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, et l'on précipite ensuite les oxides, à l'état de sulfures métalliques, par le sulfhydrate ammonique. Quand on sature la dissolution hydrochlorique de ces phosphates métalliques avec de l'ammoniaque, le phosphate se précipite d'abord, mais quelquefois il se redissout dans l'excès d'ammoniaque. Cependant, lors même que le phosphate reste précipité, il se décompose d'une manière complète par la digestion avec le sulfhydrate ammonique, de sorte que le sulfure métallique mis en évidence est tout-à-fait exempt d'acide phosphorique. D'après la quantité de sulfure métallique qu'on obtient ainsi, on détermine celle de l'oxide

métallique qui existait dans la combinaison, en suivant les méthodes qui ont été décrites précédemment : ensuite la perte indique la quantité de l'acide phosphorique.

On peut analyser aussi de la même manière les combinaisons de l'acide phosphorique avec les oxides du cadmium, du plomb, du bismuth, du cuivre, de l'argent et du mercure. Mais il ne conviendrait pas d'appliquer la même méthode aux combinaisons de l'acide phosphorique avec les oxides plombique et argentique, celles que j'ai indiquées précédemment pour arriver à la détermination quantitative de ces composés étant plus simples.

Manière de séparer l'acide phosphorique des oxides d'urane et de nickel. — Les combinaisons de l'acide phosphorique avec les oxides métalliques qui, comme ceux d'urane et de nickel, ne peuvent point être précipités d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, et ne le sont pas bien d'une dissolution ammoniacale par le sulfhydrate ammonique, offrent plus de difficultés à l'analyse. On pourrait bien dissoudre dans de l'acide hydrochlorique la combinaison de l'acide phosphorique avec l'oxide niccolique, et saturer la dissolution avec de l'ammoniaque, pour précipiter l'oxide, à l'état de sulfure de nickel, par le moyen du sulfhydrate ammonique; mais, ainsi qu'il a été dit p. 105, l'opération présente des difficultés. Cette méthode ne convient guères non plus pour les combinaisons de l'acide phosphorique avec l'oxide uranique. Par conséquent, lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité de ces oxides métalliques dans une pareille combinaison, on procède de la manière suivante : On prend une certaine quantité de la combinaison, on la pèse, on la mêle, dans un grand creuset de platine, avec environ trois fois son poids de carbonate potassique ou sodique sec, et on fait rougir le tout, puis on traite la masse rougie par l'eau, dans laquelle se dissolvent le phosphate alcalin qui s'est produit et le carbonate alcalin qu'on a mis en excès, tan-

dis que les oxides métalliques restent. On lave ces oxides avec de l'eau, et on en détermine le poids. La quantité de l'acide phosphorique qui était combiné avec eux, se déduit ensuite de la perte.

Il faut toujours dissoudre dans de l'acide hydrochlorique les oxides métalliques que l'eau n'a point dissous, et les précipiter ensuite de la dissolution, parce qu'ordinairement ils contiennent une quantité assez considérable d'alcali, dont on ne peut les débarrasser par le lavage, ce qui a lieu surtout quand on s'est servi de cette méthode pour séparer l'oxide uranique de l'acide phosphorique. L'urane reste uni à l'alcali, à l'état de combinaison d'oxide uranique et de potasse ou de soude : il faut le dissoudre dans de l'acide hydrochlorique, et le précipiter par l'ammoniaque; on lave le précipité avec une dissolution de chlorure ammonique, puis on le fait rougir, et on le pèse ensuite.

Berzelius s'est servi de cette méthode pour séparer l'acide phosphorique de l'oxide uranique, dans l'uranite, combinaison qui se rencontre dans la nature.

L'acide phosphorique peut être séparé d'oxides métalliques, dans plusieurs phosphates, en faisant fondre ceux-ci avec un excès de carbonate alcalin, lorsque les oxides sont complètement insolubles tant dans le carbonate alcalin que dans l'alcali pur. Cependant il vaut mieux précipiter les oxides métalliques par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique, cette méthode d'analyse étant plus sûre et sujette à moins de difficultés.

Manière de séparer l'acide phosphorique des oxides du chrome. — Cette séparation présente des difficultés. Si la dissolution est neutre, on sépare l'acide phosphorique de l'acide chromique par le moyen d'une dissolution de chlorure calcique, qui précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate calcique, mais ne précipite point l'acide chromique. On réunit le phosphate sur un filtre, on le

lave, on le fait rougir, et on en détermine le poids. Dans la plupart des cas, c'est du phosphate calcique neutre, d'après le poids duquel on peut calculer la quantité de l'acide phosphorique. Il vaut mieux cependant y déterminer encore la quantité de cet acide, ce qui est nécessaire lorsque la dissolution de laquelle il a été précipitée, n'était point neutre, mais acide, et que par conséquent on a été obligé de la neutraliser avec de l'ammoniaque. La méthode à l'aide de laquelle on détermine la quantité de l'acide phosphorique dans le phosphate calcique, sera exposée plus loin.

Une dissolution acide dans laquelle on doit séparer l'acide phosphorique de l'acide chromique est saturée avec de l'ammoniaque, après quoi on y verse une dissolution de chlorure calcique. Quand on l'a sursaturée avec un peu d'ammoniaque, il faut la filtrer avec rapidité, en la garantissant du contact de l'air, afin qu'il ne se mêle point de carbonate calcique avec le phosphate calcique.

Si la dissolution est alcaline, et qu'elle contienne du carbonate alcalin, il faut la sursaturer avec de l'acide nitrique, puis la laisser en repos pendant long-temps, et, ce qui est le mieux, pendant vingt-quatre heures, dans un endroit médiocrement échauffé, afin que tout l'acide carbonique s'en dégage complètement. On la sature ensuite avec de l'ammoniaque, et on la mêle avec une dissolution de chlorure calcique.

Après avoir séparé le phosphate calcique par la filtration, on prend la liqueur filtrée, et, afin de détruire la combinaison d'acide chromique et de chaux qu'elle contient, on réduit l'acide à l'état d'oxide chromique, par les moyens qui ont été indiqués, p. 248. On détermine la quantité de l'oxide chromique, d'après laquelle on calcule celle de l'acide chromique.

La séparation de l'acide posphorique et de l'oxide chromique pourrait s'effectuer en fondant la combinaison

avec de l'hydrate potassique, pour convertir l'oxide chromique qu'elle contient en acide chromique, qu'on dégagerait alors de l'acide phosphorique à l'aide des moyens dont je viens de donner l'indication. La séparation de l'oxide chromique et de l'acide phosphorique par la calcination avec du carbonate potassique ou sodique, pourrait avoir lieu de la même manière que celle de l'oxide niccolique, de l'oxide uranique et d'autres oxides, qui sont insolubles dans des dissolutions de carbonates alcalins, s'il était praticable d'exécuter la calcination à l'abri du contact de l'air, par l'action duquel une partie de l'oxide chromique se convertirait en acide chromique, qui, lorsqu'on viendrait ensuite à traiter la masse calcinée par l'eau, se dissoudrait avec le phosphate alcalin.

Manière de séparer le phosphore des métaux. — Quand le phosphore est combiné avec des métaux précipitables de leurs dissolutions par le gaz sulfide hydrique ou par le sulfhydrate ammonique, on verse de l'acide nitrique ou de l'eau régale sur la combinaison, et l'on fait chauffer le tout : le phosphure se dissout complètement, lors même qu'il contient beaucoup de phosphore, sans laisser aucune trace de ce dernier corps. On traite la dissolution de même qu'une dissolution acide d'un phosphate métallique. Cependant il n'y a qu'un petit nombre de métaux qui se combinent avec le phosphore, de manière à produire des phosphures. Le cuivre, le fer, le nickel et le cobalt sont à peu près les seuls dans ce cas, et ils peuvent s'unir avec le phosphore dans un grand nombre de proportions diverses.

L'acide hydrochlorique n'attaque point, même à chaud, les phosphures des métaux qui décomposent l'eau avec le secours d'un acide, tels que le fer, le nickel et le cobalt.

Manière de séparer l'acide phosphorique de l'yttria. — La séparation de l'acide phosphorique et des terres non alcalines présente souvent des difficultés extraordinaires.

L'acide phosphorique produit avec ces substances des combinaisons qui ressemblent tellement aux terres pures, que souvent il est arrivé, même à des chimistes distingués, de ne point apercevoir une quantité très-considérable de cet acide, dans des analyses quantitatives.

L'acide phosphorique forme avec l'yttria une combinaison qui se rencontre dans la nature. Pour les séparer l'un de l'autre, on procède de la manière suivante, d'après Berzelius : On fond la combinaison avec du carbonate sodique, puis on traite la masse fondue par l'eau; celle-ci dissout du phosphate et du carbonate sodiques et laisse l'yttria.

Manière de séparer l'acide phosphorique de l'alumine. — Il est très-difficile de séparer l'acide phosphorique de l'alumine. Le phosphate aluminique se comporte à peu près comme l'alumine pure avec une dissolution de potasse pure. On ne peut pas non plus séparer l'acide phosphorique de l'alumine par la fusion avec du carbonate sodique, attendu que le phosphate aluminique est soluble dans une dissolution de ce dernier sel. Voici comment on s'y prend, d'après Berzelius, pour exécuter cette analyse : On commence par réduire en poudre fine la quantité de combinaison sur laquelle on veut opérer, et on la pèse. Puis on la mêle, dans un creuset de platine, avec de l'acide silicique extrêmement pulvérisé, et avec du carbonate sodique, et on expose le mélange pendant une demi-heure à la chaleur rouge. Si la combinaison ne contient guères que de l'acide phosphorique et de l'alumine, on compose le mélange de deux parties de phosphate, une et demie d'acide silicique et environ six de carbonate sodique. L'acide silicique pur, qu'on a obtenu en analysant des substances silicifères, est celui qui convient le mieux pour cela ; mais, à son défaut, on peut tout aussi bien prendre du cristal de roche réduit en poudre très-fine par la lévigation. On fait digérer dans l'eau la masse calcinée, on sépare par la filtration ce qui

n'a pu se dissoudre, et on le lave avec de l'eau. La dissolution contient du phosphate sodique et l'excès de carbonate sodique. Le résidu consiste en acide silicique, combiné avec de l'alumine et avec de la soude. Une petite quantité de silicate sodique s'est dissoute aussi; pour la précipiter, on ajoute à la dissolution un peu de carbonate ammoniacal, avec lequel on la laisse digérer. Le faible précipité qui résulte de là est réuni à la masse que l'eau n'a point dissoute. On verse de l'acide hydrochlorique sur cette dernière, et l'on évapore le tout jusqu'à siccité parfaite, dans une capsule de platine ou de porcelaine, ce qui rend l'acide silicique insoluble. Cela fait, on humecte uniformément la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique, et au bout de quelque temps on verse de l'eau dessus. La totalité de l'acide silicique qu'on a employé reste sans se dissoudre; l'alumine s'est dissoute, et on la précipite de la liqueur filtrée par le moyen du carbonate ammoniacal. S'il existe d'autres bases encore, elles se sont dissoutes avec l'alumine. On détermine ordinairement la quantité de l'acide phosphorique d'après la perte, lorsque la combinaison ne contenait pas d'autre acide formant un sel soluble avec la soude. Cependant si l'on veut déterminer immédiatement la quantité de l'acide phosphorique avec autant d'exactitude qu'il est possible de le faire, on a recours à des méthodes qui seront décrites plus loin.

La méthode dont Fuchs se sert pour séparer l'acide phosphorique de l'alumine, est la suivante: On pèse une certaine quantité de la combinaison, on la dissout dans une dissolution de potasse pure, et l'on ajoute à la liqueur une dissolution de silicate potassique (vulgairement appelée liqueur des cailloux). Par là on obtient une masse épaisse, mucilagineuse, qu'on étend d'eau, et qu'on chauffe ensuite jusqu'à l'ébullition; il se forme ainsi un précipité abondant, qui est du silicate aluminico-potassique. On traite ce précipité par l'acide hydrochlorique, après

quoi on évapore jusqu'à siccité la gelée qu'a produite l'acide silicique, et l'on sépare ce dernier de la même manière que dans la méthode de Berzelius. On précipite ensuite l'alumine de la liqueur qui a été débarrassée de l'acide silicique par la filtration. La liqueur séparée du silicate aluminico-potassique par la filtration, contient la totalité de l'acide phosphorique qui existait dans la combinaison.

Manière de séparer l'acide phosphorique de la magnésie.—L'expérience n'a point encore décidé si l'on pourrait séparer exactement l'acide phosphorique de la magnésie, en faisant rougir la combinaison avec du carbonate potassique ou sodique, et traitant le résidu par l'eau.

Manière de séparer l'acide phosphorique de la chaux, de la strontiane et de la baryte.—La séparation de l'acide phosphorique et de ces terres n'offre aucune difficulté, et donne des résultats fort exacts. On pèse une certaine quantité de la combinaison, qu'on dissout dans un acide, et de préférence dans l'acide hydrochlorique. Si l'acide phosphorique n'est combiné qu'avec de la baryte, on étend d'eau la dissolution acide, et on y ajoute de l'acide sulfurique, pour précipiter la baryte : d'après le poids du sulfate barytique qu'on obtient, on calcule la quantité de la baryte, et celle de l'acide phosphorique se déduit ensuite de la perte. Quand, au contraire, l'acide phosphorique est combiné avec de la strontiane ou avec de la chaux, on ajoute de l'alcool faible à la dissolution hydrochlorique; puis, en y versant de l'acide sulfurique, on précipite les terres à l'état de sulfates. Ceux-ci sont tout-à-fait insolubles dans l'alcool faible, de sorte qu'ils se précipitent complètement de la dissolution. On les lave avec de l'alcool faible, et on les fait rougir. Après la calcination, on en détermine le poids, qui sert à calculer la quantité de la strontiane ou de la chaux; celle de l'acide phosphorique est évaluée d'après la perte.

J'ai déjà dit précédemment que les combinaisons de l'acide phosphorique avec l'oxide plombique pouvaient être analysées de la même manière.

Manière de séparer l'acide phosphorique de la potasse et de la soude. — Lorsque l'acide phosphorique est combiné avec ces deux alcalis, la meilleure manière d'arriver à sa détermination quantitative, consiste, d'après Mitscherlich, à déterminer la quantité des bases, et à évaluer celle de l'acide phosphorique d'après la perte. On pèse une certaine quantité de la combinaison, on la dissout dans de l'eau, et on ajoute à la liqueur une dissolution d'acétate plombique en excès. L'acide phosphorique se combine avec l'oxide plombique, et se précipite en totalité, même lorsque la combinaison qu'on analyse est un surphosphate, parce que le précipité est presque insoluble dans l'acide acétique. On réunit ce précipité sur un filtre. On pourrait faire passer un courant de gaz sulfide hydrique dans la liqueur filtrée, pour en précipiter l'excès d'oxide plombique à l'état de sulfure de plomb; mais une méthode meilleure et moins compliquée, consiste à verser une dissolution de carbonate ammoniacal dans la liqueur, et à chauffer le tout. L'oxide plombique qui a été mis en excès se précipite alors, à l'état de carbonate plombique. On évapore jusqu'à siccité la liqueur séparée de ce sel par la filtration, et on fait rougir le résidu. Puis on détermine le poids du carbonate alcalin qu'on a obtenu; s'il n'est pas possible de le faire avec une grande exactitude, comme, par exemple, lorsqu'il s'agit du carbonate potassique, on le traite par l'acide hydrochlorique ou par l'acide sulfurique, et d'après le poids du chlorure métallique ou du sulfate alcalin, on détermine la quantité d'alcali qui existait dans le phosphate. Celle de l'acide phosphorique se déduit de la perte.

Il n'est pas aussi avantageux d'employer le chlorure barytique que l'acétate plombique, pour opérer la préci

pitation de l'acide phosphorique. Le phosphate barytique n'est point absolument insoluble dans l'eau ; sa solublité augmente aussi beaucoup lorsque le phosphate soumis à l'analyse étant un sursel, on est obligé d'ajouter de l'ammoniaque pour le dissoudre. La baryte mise en excès ne peut pas être enlevée aussi bien par le carbonate ammoniacal que par l'acide sulfurique; si on la précipite par l'acide sulfurique, et qu'auparavant on ait ajouté de l'ammoniaque à la dissolution du phosphate, il se produit en même temps du sulfate ammonique, qu'on ne peut pas bien expulser d'un sulfate alcalin fixe, par la calcination, sans qu'il en résulte une perte.

Manière de séparer l'acide phosphorique de la lithine. — On rencontre de grandes difficultés à séparer la lithine de l'acide phosphorique, surtout lorsqu'en outre la combinaison contient encore de la soude. Berzelius a employé la méthode suivante pour décomposer ces combinaisons : On en pèse une certaine quantité, qu'on mêle et fond, dans un creuset de platine, avec le double de carbonate calcique; la masse fondue est soigneusement pulvérisée et bouillie avec de l'eau. La liqueur contient ensuite de la chaux et la totalité des alcalis, à l'état de carbonates, tandis que du phosphate calcique reste sans se dissoudre. On sature la liqueur avec de l'acide oxalique. On réunit l'oxalate calcique sur un filtre, on évapore le liquide filtré presque à siccité, et on fait rougir le résidu sec. Le carbonate alcalin ainsi obtenu est calciné et pesé. Si la combinaison contenait de la soude ou aussi de la potasse, on sépare ces alcalis de la lithine par les méthodes qui ont été décrites p. 11.

Manière de séparer l'acide phosphorique de plusieurs bases, dans des combinaisons composées. — L'analyse des phosphates devient difficile quand ils contiennent à la fois plusieurs bases que le gaz sulfide hydrique ou le sulfhydrate ammonique ne peut point toutes précipiter, à l'état

de sulfures métalliques, de dissolutions acides ou neutres, comme, par exemple, lorsque l'acide phosphorique est combiné simultanément avec un oxide métallique et avec une terre. L'analyse s'exécute alors de la manière suivante : On pèse une certaine quantité de la combinaison, on la fait rougir avec du carbonate potassique ou sodique, et on traite la masse calcinée par l'eau. Dans la plupart des cas, celle-ci ne dissout que le carbonate alcalin qu'on a mis en excès, et le phosphate alcalin qui s'est produit. Les bases avec lesquelles l'acide phosphorique était combiné auparavant restent; on les dissout dans de l'acide hydrochlorique, et on les sépare d'après les méthodes qui ont déjà été exposées précédemment. Cependant on ne peut pas parvenir, en suivant cette marche, à séparer l'alumine des oxides métalliques qui ne sont précipités par le sulfhydrate ammonique que des dissolutions neutres.

Quand il s'agit de séparer l'une de l'autre les bases qui existent dans des combinaisons contenant du phosphate calcique et du phosphate ferreux ou ferrique, Berzelius se sert d'une méthode que Herschel a proposée le premier pour séparer l'oxide ferrique d'autres oxides. On dissout la combinaison dans un acide, et si le fer y existe à l'état d'oxide ferreux, on le convertit en oxide ferrique, par le moyen de l'acide nitrique ou du chlore gazeux. Ensuite, avec une dissolution de carbonate ammoniacal, on sature la liqueur aussi exactement que possible, ou plutôt jusqu'à ce qu'il commence à y apparaître un précipité, puis on la fait bouillir. L'oxide ferrique se précipite ainsi, tandis que le phosphate calcique reste dissous. Cette méthode se fonde sur ce que les sels ferriques neutres sont précipités de leurs dissolutions par l'ébullition. Mais comme un peu d'oxide ferrique peut encore rester dissous à la faveur de la petite quantité d'acide libre, il faut ajouter un peu d'alcali à la liqueur filtrée,

et la faire bouillir une seconde fois jusqu'à ce qu'elle soit devenue trop peu acide pour qu'il puisse encore s'y dissoudre de l'oxide ferrique. Le soussel ferrique qui se précipite ayant souvent de la tendance à traverser le filtre, Berzelius a jugé avantageux de clarifier la liqueur avec quelques gouttes de colle de poisson dissoute, ce qui donne de la cohérence à l'oxide ferrique. Comme l'oxide ferrique précipité contient toujours de l'acide phosphorique, on le dissout dans de l'acide hydrochlorique, on sature la dissolution avec de l'ammoniaque, et, par le moyen du sulfhydrate ammonique, on précipite l'oxide ferrique à l'état de sulfure de fer. On concentre par l'évaporation la liqueur dans laquelle la chaux est dissoute; puis on précipite cette dernière par l'acide sulfurique et l'alcool.

En général, dans l'analyse des phosphates, il ne faut pas perdre de vue que toutes les combinaisons acides, neutres et basiques de l'acide phosphorique, sont bien solubles dans les acides, mais qu'un très-grand nombre de surphosphates ne se dissolvent point dans l'acide hydrochlorique, dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique étendu, lorsqu'ils ont été rougis au feu. Pour décomposer ceux-là, on en prend une certaine quantité, que l'on pèse et qu'on fond avec trois fois son poids de carbonate potassique ou sodique, après quoi on traite la masse fondue par l'eau. La méthode suivante est moins compliquée. On pulvérise la combinaison insoluble, et on en met une quantité pesée dans une capsule de platine un peu grande; puis on verse dessus de l'acide sulfurique concentré, et on fait bouillir le tout pendant long-temps, en ayant soin cependant que l'excès d'acide sulfurique ne se volatilise point en totalité. Ensuite on ajoute de l'eau avec circonspection : la combinaison se dissout alors d'une manière complète, si la base du phosphate n'est point une de celles qui forment des sels insolubles ou peu solu-

bles avec l'acide sulfurique, comme l'oxide plombique, la chaux, la strontiane et la baryte.

Dans presque toutes les analyses de combinaisons d'acide phosphorique avec les diverses bases qui ont été passées en revue jusqu'ici, il n'a point été parlé de la manière dont on doit s'y prendre pour déterminer immédiatement la quantité de cet acide. Sa détermination immédiate ne peut point être faite avec autant de précision que celle de beaucoup d'autres substances. Les analyses de phosphates qui donnent les résultats les plus exacts, sont incontestablement celles dans lesquelles on détermine la quantité de la base d'une manière précise, et calcule celle de l'acide phosphorique d'après la perte. Dans certains cas cependant, et surtout quand le nombre des bases contenues dans la combinaison est grand, il peut être nécessaire, ou du moins utile, de déterminer immédiatement la quantité de l'acide phosphorique.

Après avoir débarrassé l'acide phosphorique des bases par le moyen du gaz sulfide hydrique, et fait chauffer long-temps la liqueur acide filtrée, afin d'en dégager jusqu'aux dernières traces de sulfide hydrique, on a coutume de s'y prendre comme il suit pour déterminer la quantité de cet acide : On sature la liqueur avec de l'ammoniaque, et on y ajoute ensuite la dissolution d'un sel avec la base duquel l'acide phosphorique forme une combinaison insoluble. Communément on choisit pour cela, soit l'acétate ou le nitrate plombique, soit le chlorure barytique ou calcique. Les dissolutions des sels plombiques sont celles qui précipitent le mieux l'acide phosphorique. Quand on s'en sert, il est bon de saturer exactement la liqueur avec de l'ammoniaque. Après qu'on a sursaturé la liqueur acide avec de l'ammoniaque, une dissolution de chlorure barytique ou calcique en précipite bien l'acide phosphorique ; mais il faut toujours se hâter de réunir le phosphate barytique ou calcique sur un filtre, et

le mettre à l'abri de l'air pendant la filtration, parce que, si l'on négligeait cette précaution, il pourrait s'y mêler du carbonate terreux. J'ai déjà dit précédemment que le phosphate barytique n'est point absolument insoluble dans une liqueur qui contient des sels ammoniques. Comme le phosphate calcique paraît être moins soluble dans une liqueur de ce genre, on préfère la dissolution du chlorure calcique à celle du chlorure barytique, pour opérer la précipitation de l'acide phosphorique. Il serait plus convenable d'avoir recours au fer, d'après la méthode de Berthier, pour déterminer l'acide phosphorique dans la liqueur séparée des oxides métalliques par la filtration.

Lorsque les bases ont été dégagées de l'acide phosphorique par le sulfhydrate ammonique, on acidifie la liqueur séparée des sulfures métalliques par la filtration, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, et on la fait chauffer jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus la moindre trace de sulfide hydrique. Ensuite on réunit sur un filtre le soufre qui s'est séparé, et on précipite l'acide phosphorique de la manière qui a été indiquée plus haut.

Quand la dissolution de laquelle on doit précipiter l'acide phosphorique contient du carbonate alcalin ou de l'alcali pur, il faut l'acidifier en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, puis la laisser tranquille long-temps, pendant environ vingt-quatre heures, en la couvrant imparfaitement, afin que tout l'acide carbonique libre puisse se dégager. Le mieux est d'employer un flacon susceptible d'être bouché, pour y opérer la précipitation de l'acide phosphorique à l'aide du chlorure calcique ajouté à la liqueur ammoniacale; de cette manière on s'oppose à l'accès de l'air, et on prévient toute formation de carbonate calcique. On donne au phosphate calcique le temps de bien se réunir au fond du flacon, puis on filtre la liqueur qui le surnage, on le fait tomber lui-même sur le filtre, et on le lave.

On ne peut jamais savoir au juste quelle est la composition du précipité que les sels plombiques, le chlorure barytique ou le chlorure calcique ont fait naître dans des dissolutions de phosphates : c'est pourquoi il ne faut jamais non plus calculer la quantité de l'acide phosphorique d'après le poids du précipité qu'on obtient. Ce cas a lieu principalement lorsqu'au moyen du chlorure barytique ou calcique, on a précipité du phosphate barytique ou calcique d'une liqueur rendue ammoniacale; le précipité consiste alors en des mélanges de sels neutres et de sous-sels en proportions indéterminées. Il est donc absolument nécessaire de déterminer la quantité de l'acide phosphorique dans les précipités qui se sont formés. C'est à quoi l'on parvient par la méthode simple qui a déjà été exposée précédemment. On fait rougir le précipité, après quoi on le traite d'abord par l'acide sulfurique, puis par l'eau, lorsqu'il se compose d'acide phosphorique et de baryte. Si l'on s'est servi d'oxide plombique ou de chaux pour précipiter l'acide phosphorique, on substitue l'alcool faible à l'eau. Ensuite on détermine la quantité de sulfate qu'on a obtenue ainsi, et d'après cette quantité on calcule celle de la baryte, de l'oxide plombique, ou de la chaux, qui donne ensuite celle de l'acide phosphorique avec lequel ces bases étaient combinées dans le précipité.

La détermination quantitative de l'acide phosphorique au moyen des dissolutions de chlorure barytique, de chlorure calcique ou d'un sel plombique, devient plus incertaine encore, lorsque la combinaison contient en outre de l'acide sulfurique. Il est vrai qu'on peut aisément écarter ce dernier par une dissolution d'un sel barytique, puisque, ainsi que j'en ai fait la remarque précédemment, il n'y a que du sulfate barytique qui par là se précipite d'une liqueur acide. Cependant, d'après les motifs que j'ai développés plus haut, l'acide phosphorique contenu dans la

liqueur filtrée ne saurait être précipité en totalité, à l'état de phosphate barytique, par la sursaturation avec de l'ammoniaque. La détermination quantitative de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique coexistans ne réussit tout au plus que quand ces acides sont combinés avec des bases susceptibles d'être précipitées de dissolutions acides par le gaz sulfide hydrique, à l'état de sulfures métalliques. En pareil cas, on dissout la combinaison dans de l'acide nitrique, et après avoir étendu la dissolution, on précipite les oxides métalliques par le gaz sulfide hydrique. On filtre la liqueur, on la chauffe pour dissiper tout le sulfide hydrique libre qu'elle peut retenir, et on y ajoute ensuite une dissolution de nitrate barytique. Le sulfate barytique qui se précipite est pesé, et d'après son poids, on calcule la quantité de l'acide sulfurique. Prenant alors la liqueur qui a été séparée du sulfate barytique par la filtration, on l'évapore avec circonspection, jusqu'à siccité, on fait rougir le résidu sec, et on le pèse. Puis on détermine la quantité de la baryte dans le résidu, afin de trouver la quantité de l'acide phosphorique par la perte. A cette fin, on décompose la masse rougie par l'acide sulfurique, et d'après le poids du sulfate barytique qui se forme, on calcule la quantité de baryte qu'il contient. Il faut user d'une grande circonspection quand on ajoute le nitrate barytique; on ne doit en verser qu'un peu plus que la quantité nécessaire pour opérer la précipitation de l'acide sulfurique. L'excès qu'on en met varie suivant la quantité de l'acide phosphorique. Si on a employé trop de nitrate barytique, il arrivera ensuite, quand l'excès qu'on a mis de se sel se décomposera par l'effet de la calcination, qu'outre du sulfate barytique, il se produira encore du carbonate barytique, provenant de la réaction de l'air, ce qui rendra le résultat tout-à-fait inexact.

Il arrive souvent, dans l'analyse des phosphates, qu'on précipite les bases par un excès de dissolution de potasse

pure, et qu'on emploie ce moyen pour les séparer de l'acide phosphorique. Mais cette méthode donne des résultats aussi peu exacts que ceux auxquels on arrive en séparant l'acide arsenique des oxides métalliques par la potasse pure (p. 259). Il est fort rare, quelque grand excès qu'on emploie de potasse, que ce réactif parvienne à débarrasser complètement d'acide phosphorique les oxides métalliques dont il détermine la précipitation.

On peut juger aussi, d'après ce qui précède, que la méthode consistant à précipiter l'acide phosphorique par la dissolution d'un sel plombique, avant la détermination des bases, n'est pas plus applicable ici qu'elle ne l'est à la détermination de l'acide arsenique (p. 260).

Détermination de l'acide phosphoreux et de l'acide hypophosphoreux dans leurs combinaisons. — Lorsqu'on veut déterminer la quantité de l'acide phosphoreux et de l'acide hypophosphoreux dans leurs combinaisons avec des bases, on convertit ces combinaisons en phosphates, qu'on analyse ensuite d'après les méthodes qui ont été décrites précédemment. Pour transformer les phosphites ou les hypophosphites en phosphates, on pèse une certaine quantité de la combinaison qu'on veut examiner, on la met dans une petite capsule de platine peu profonde, on verse dessus de l'acide nitrique, et l'on évapore le tout jusqu'à siccité ; puis on fait rougir le résidu avec circonspection. Traités de cette manière, les phosphites neutres donnent des phosphates neutres, mais les hypophosphites neutres produisent des biphosphates.

La détermination quantitative de l'acide phosphoreux serait plus simple s'il n'était nécessaire que d'en dissoudre les combinaisons dans de l'eau ou dans des acides, et de déterminer seulement la quantité des bases dans la dissolution. Mais tous les phosphites contiennent de l'eau, qu'on ne peut point chasser par l'action d'une douce chaleur, attendu qu'elle est indispensable à l'existence de ces sels.

Lorsqu'on opère comme il vient d'être dit, on obtient la quantité de l'acide phosphoreux et de l'eau pris collectivement. Il faut donc prendre une certaine quantité de phosphite, peser ce sel, et le transformer en phosphate; on pèse ensuite ce dernier, et on détermine combien il contient de base. Par là on connaît en même temps la quantité de l'acide phosphorique qui a été produit par l'oxidation, et il est facile de calculer, d'après cette quantité, celle de l'acide phosphoreux qui a été oxidé. Lorsqu'on a ainsi déterminé la quantité de la base et de l'acide dans le phosphite, la perte indique combien il y avait d'eau dans le sel.

Les phosphites alcalins sont solubles dans l'eau; mais les combinaisons de l'acide phosphoreux avec les autres bases ne se dissolvent que dans des acides.

Les hypophosphites sont tous solubles dans l'eau. C'est pourquoi on peut recourir aux méthodes ordinaires pour précipiter les bases de leurs dissolutions et les déterminer quantitativement. Lorsque l'acide hypophosphoreux est combiné avec des oxides métalliques, on peut aussi précipiter ces derniers par les alcalis, quand ils sont susceptibles de l'être ainsi. Quand il s'agit d'hypophosphites terreux, on les précipite par les réactifs qui ont été indiqués précédemment, dans les chapitres où j'ai traité de ces sels.

Lorsqu'on veut déterminer, dans les hypophosphites, la quantité de l'acide et celle de l'eau, dont souvent la totalité, et fréquemment aussi une partie seulement, est nécessaire à l'existence du sel, on pèse une certaine quantité de ce dernier, on verse dessus de l'acide nitrique, et on évapore le tout jusqu'à siccité; la masse sèche est ensuite rougie au feu. L'acide hypophosphoreux se trouve ainsi converti en acide phosphorique. On pèse alors la combinaison, et on détermine la quantité de base qu'elle contient, ce qui donne aussi celle de l'acide phosphorique, d'après laquelle

on calcule celle de l'acide hypophosphoreux. De cette manière, on trouve la quantité de l'eau par la perte. Une difficulté particulière se présente cependant lorsqu'on opère ainsi. Les hypophosphites traités par l'acide nitrique se transforment en biphosphates, qui, après avoir subi la calcination, sont insolubles dans l'acide hydrochlorique, de sorte qu'on a de la peine à les décomposer. Pour les rendre solubles, on les traite par l'acide sulfurique, en suivant la marche que j'ai tracée précédemment, ou bien aussi, avant de traiter les hypophosphites par l'acide nitrique, on y ajoute une quantité pesée de base.

Manière de déterminer les quantités des acides du phosphore, quand quelques uns d'entre eux se trouvent ensemble. — Lorsqu'une liqueur contient de l'acide phosphorique et de l'acide phosphoreux, ou de l'acide phosphorique et de l'acide hypophosphoreux, et qu'il s'agit de déterminer les quantités de l'un et de l'autre, la méthode suivante peut conduire d'une manière fort exacte à cette détermination : On verse la liqueur peu à peu, et par petites portions, dans une dissolution de chlorure mercurique, qui doit être très-saturée. La précaution de verser peu à peu est nécessaire, car si on ajoutait tout à coup une grande quantité de la liqueur acide qu'on veut analyser à la dissolution de chlorure mercurique, ou beaucoup de cette dernière à l'autre, il pourrait arriver que du mercure se séparât à l'état métallique, ce qu'il faut absolument éviter. Il ne tarde pas à se déposer du chlorure mercureux, sous la forme d'un précipité nacré, dont la quantité augmente peu à peu. On laisse le tout digérer pendant plusieurs jours, à une très-douce chaleur, parce que les dernières portions du chlorure mercureux ne se déposent que peu à peu et à la suite d'une digestion prolongée. On réunit le précipité sur un filtre pesé, on le sèche à une chaleur des plus modérées, jusqu'à ce que son poids ne diminue plus, et on le pèse. D'après la quan-

tité qu'on en obtient, on calcule celle de l'acide phosphoreux, ou celle de l'acide hypophosphoreux, qui tous deux ont été transformés en acide phosphorique. Une autre portion de la liqueur qu'on veut examiner est mêlée avec de l'acide nitrique et avec une quantité pesée d'oxide plombique, afin de déterminer, d'après la méthode exposée précédemment, p. 327, la quantité de l'acide phosphorique, dont une partie existait déjà dans la liqueur, tandis que l'autre provient de la décomposition de l'acide nitrique par l'acide phosphoreux ou hypophosphoreux. Comme on sait, d'après la première expérience, à combien d'acide phosphorique l'acide phosphoreux ou l'acide hypophosphoreux donne naissance, on n'a plus qu'à déduire cette quantité de la totalité de celle d'acide phosphorique qu'on a obtenue, pour connaître combien il existait de cet acide dans la combinaison.

Cette méthode rend facile l'analyse de l'acide qui se produit quand le phosphore tombe en déliquescence à l'air. Il n'arrive jamais qu'une liqueur contienne simultanément les trois acides du phosphore, et qu'on ait à déterminer la quantité de chacun d'eux.

Lorsqu'il s'agit d'analyser des combinaisons de phosphates avec des phosphites ou des hypophosphites, on les dissout dans de l'eau, ou si elles y sont insolubles, dans de l'acide hydrochlorique; on acidifie la liqueur, dans le premier cas, avec de l'acide hydrochlorique, et on procède ensuite comme il vient d'être dit.

XLIV. SILICIUM.

Détermination de l'acide silicique. — On ne peut déterminer la quantité de l'acide silicique dans une liqueur alcaline ou acide, qu'en évaporant la dissolution jusqu'à siccité parfaite. Si la liqueur est alcaline, il faut préalablement l'acidifier, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique.

Pendant l'évaporation, l'acide silicique se sépare peu à peu sous la forme d'une gelée. Quand la liqueur acide est réduite à un certain volume, et qu'on la laisse refroidir, on la trouve prise, après le refroidissement, en une gelée ferme. Mais, dans cet état, l'acide silicique n'est point encore tout-à-fait insoluble dans l'eau ; il ne le devient qu'après qu'on a complètement desséché la gelée. On traite la masse sèche par l'eau, on sépare l'acide silicique par la filtration, on le lave, et on le fait rougir dans un creuset de platine. Il demande à être parfaitement sec avant qu'on le calcine, sans quoi il projette de la poussière, ce qui peut aisément occasioner de la perte. Aussitôt après l'opération, on met sur le creuset un couvercle qui s'y ajuste bien, et on pèse quand le tout est refroidi. Si on laissait refroidir l'acide silicique sans couvrir le creuset, il attirerait l'humidité avec plus de rapidité que ne le font beaucoup d'autres substances pulvérulentes.

L'acide silicique forme avec d'autres oxides des combinaisons dont les unes sont très-facilement décomposées par des acides plus forts, tandis que certaines résistent à l'action même des plus puissans acides. La marche à suivre dans l'analyse des combinaisons siliciques facilement décomposables par les acides, est tout autre que celle à laquelle on doit s'astreindre pour les combinaisons que les acides n'attaquent point. J'ai donné, dans le premier volume, p. 224 et 225, la liste des combinaisons silicifères naturelles que les acides décomposent et de celles qu'ils ne peuvent pas décomposer.

Manière de séparer et de déterminer l'acide silicique dans des combinaisons susceptibles d'être décomposées par les acides. — L'analyse des silicates décomposables par les acides est beaucoup plus simple que celle des autres. On fait ordinairement choix d'un acide hydrochlorique un peu concentré pour décomposer ces combinaisons. Il n'y a qu'un petit nombre de cas où l'on ait recours pour cela

soit à l'acide nitrique, soit même à l'acide sulfurique. Quoique la plupart des combinaisons de l'acide silicique soient décomposables par l'acide sulfurique, quand, après les avoir réduites en poudre fine, on les fait digérer avec cet acide, cependant il est rare qu'on s'en serve, parce que son emploi entraîne beaucoup d'inconvéniens dont je parlerai plus loin.

Le silicate qu'on veut analyser est réduit en poudre fine, sans addition d'eau, et, afin d'en pouvoir peser exactement une certaine quantité, on met cette poudre dans un creuset de platine taré, que l'on chauffe très-doucement. Il faut bien se garder d'employer une chaleur supérieure à celle de l'eau bouillante, parce que beaucoup de silicates contiennent de l'eau ou d'autres substances volatiles, dont une partie se dégagerait alors. D'ailleurs la plupart d'entre eux ne sont plus décomposables par les acides quand on les a dépouillés de leurs principes volatils par l'action d'une forte chaleur et par la calcination.

La quantité pesée du silicate réduit en poudre est mise dans un verre à patte, qu'une plaque de verre couvre exactement, et l'on verse dessus de l'acide hydrochlorique. Les différentes combinaisons de l'acide silicique se décomposent diversement. La décomposition de certaines d'entre elles a lieu d'une manière presque instantanée; l'acide silicique se sépare sous la forme de gelée, et quand on n'a pas employé une trop grande quantité d'acide hydrochlorique, il absorbe tout l'acide, d'où résulte une masse sèche, gonflée, gélatiniforme. D'autres silicates réduits en poudre sont bien également décomposés avec facilité par l'acide hydrochlorique; mais l'acide silicique se sépare sous la forme d'une poudre légère, floconneuse, et ne produit pas de gelée. D'autres encore sont difficilement décomposés par l'acide hydrochlorique, et il faut, après les avoir réduits en poudre très-fine, les faire digérer pendant long-temps à chaud avec cet acide, pour que la décomposition s'effectue.

On traite avec un peu d'eau la combinaison décomposée et réduite en gelée : l'acide silicique se sépare alors sous la forme de flocons légers. Avant de le réunir sur un filtre, il faut examiner si la combinaison a été complétement décomposée par l'acide. C'est ce qui a lieu d'une manière fort simple pour tous les silicates que les acides décomposent : On frotte un tube de verre contre le fond et les parois du verre ; si l'on entend un craquement semblable à celui qui a lieu quand on frotte du sable fin entre deux plaques de verre, ce bruit provient d'une certaine quantité de poudre qui n'est point encore décomposée. Dans ce cas, on reconnaîtra aussi qu'au dessous de l'acide silicique floconneux, il y a une poudre plus pesante. Il faut alors décanter la liqueur, avec l'acide silicique qu'elle tient en suspension, et traiter la poudre non décomposée par une nouvelle quantité d'acide hydrochlorique. Cependant, lorsqu'on opère sur des combinaisons facilement décomposables par les acides, cette poudre provient, la plupart du temps, de substances étrangères qui étaient emprisonnées dans le silicate, et sur lesquelles les acides n'exercent point d'action décomposante. En pareille circonstance, on soumet le résidu à la lévigation, afin de séparer l'acide silicique, qui est plus léger, et la poudre non décomposée reste au fond du vase. Cette opération est très-facile à exécuter, et n'exige pas beaucoup de pratique. On fait sécher la substance étrangère dans le vase, et on en détermine le poids, qu'on déduit de celui de la combinaison mise en expérience.

L'acide silicique est réuni sur un filtre et ensuite lavé. L'eau ne passe que lentement à travers le filtre ; cependant le lavage n'a pas besoin de durer long-temps, parce que, dans les cas dont il s'agit ici, l'acide silicique se laisse aisément laver. Après le lavage, on le sèche bien, et on le fait rougir dans un creuset de platine taré. Immédiatement après la calcination on met sur le creuset un couvercle qui le ferme bien, et on pèse l'acide

silicique. Cependant on n'obtient pas de cette manière la totalité de l'acide silicique qui existait dans la combinaison qu'on a analysée; une très-petite quantité de cet acide, mais qui ne dépasse pas un pour cent, est restée en dissolution dans la liqueur acide, de laquelle elle se précipite avec les autres substances que celle-ci contient encore.

On a coutume aussi, après la décomposition par l'acide hydrochlorique, d'évaporer le tout jusqu'à siccité, et de volatiliser ainsi l'excès d'acide, afin qu'en traitant la masse sèche par l'eau, la totalité de l'acide silicique reste sans se dissoudre. Cette méthode est néanmoins inconvenante dans la plupart des cas. Quand on y a recours, il reste bien une plus grande quantité d'acide silicique, mais il ne s'en dissout pas moins une faible portion de cet acide, d'autant plus surtout que presque toujours on ne traite pas de suite la masse sèche par l'eau, et qu'on est obligé de la mettre auparavant en contact avec de l'acide hydrochlorique, ainsi que je le dirai plus loin. Comme, par conséquent, la totalité de l'acide silicique ne reste pas sans se dissoudre, et qu'il y en a de petites quantités qu'on est obligé de séparer dans le reste du cours de l'analyse, l'opération de la dessiccation est inutile dans ce cas, et l'on doit s'en abstenir, non pas seulement parce qu'elle présente des difficultés, mais principalement parce qu'elle peut entraîner de la perte. D'ailleurs, il y a certains principes volatils qu'on peut expulser entièrement par le desséchement de la liqueur acide. Il est arrivé à beaucoup de chimistes de ne point reconnaître, dans des analyses de silicates, la présence de substances qui s'étaient volatilisées pendant la dessiccation. C'est pourquoi aussi les combinaisons faciles à décomposer par l'acide hydrochlorique ne doivent être mises en digestion qu'à froid, et on ne doit recourir à la digestion aidée du concours de la chaleur que quand il s'agit de silicates dont la décomposition est plus difficile à accomplir.

La plupart des oxides qu'on rencontre combinés avec de l'acide silicique étant très-solubles dans l'acide hydrochlorique, on les trouve dans la liqueur qui a été séparée de l'acide silicique par la filtration. Si la combinaison contient de l'oxide plombique, ou de l'oxide argentique, il faut la traiter par l'acide nitrique, et non par l'acide hydrochlorique, attendu qu'une grande partie du chlorure plombique et la totalité du chlorure argentique resteraient mêlés avec l'acide silicique non dissous. Cependant les combinaisons qui forment une gelée quand on les décompose par les acides, ne contiennent jamais ces deux oxides. Ceux-ci ne se rencontrent fréquemment que dans des combinaisons qui sont des produits de l'art, par exemple dans certains émaux, qu'il est d'ailleurs facile de décomposer complètement en les faisant digérer à chaud dans de l'acide nitrique, après les avoir réduits en poudre fine.

Les autres substances que contient la liqueur acide débarrassée de l'acide silicique par la filtration, sont séparées d'après les méthodes qui ont été précédemment décrites en détail. La marche la plus ordinaire dans l'analyse des silicates naturels, est celle qui suit : Après avoir séparé l'acide silicique, on neutralise la liqueur acide avec de l'ammoniaque, dont on ajoute un léger excès. Cet alcali précipite complètement l'alumine et l'oxide ferrique; il précipite aussi de petites quantités de magnésie et d'oxide manganeux. On sépare ces substances les unes des autres par les moyens qui ont été indiqués p. 72. On filtre la liqueur, on en précipite la chaux par l'oxalate ammonique, et s'il ne s'y trouve ni magnésie, ni oxide manganeux, on détermine la quantité d'un alcali fixe en évaporant jusqu'à siccité le liquide séparé de l'oxalate calcique par la filtration, et chauffant pendant long-temps la masse sèche, jusqu'au point de la faire presque rougir; le chlorure et l'oxalate ammoniques se volatilisent, tandis que l'alcali fixe reste, à l'état de chlorure métallique. S'il y a de la

magnésie avec l'alcali, la détermination de ces deux bases offre plus de difficultés, et, pour l'effectuer, il faut s'y prendre ainsi que je l'ai dit p. 31. Mais s'il n'y a point d'alcali, après avoir séparé la chaux, on détermine la magnésie par le traitement avec du carbonate potassique.

Je dois encore faire remarquer que la plupart des substances qu'on parvient à séparer dans le cours de cette analyse, contiennent de très-petites quantités d'acide silicique, qu'on doit déterminer toutes les fois qu'il s'agit d'analyses rigoureuses. Pour y parvenir, on fait rougir et on pèse chaque substance à part, puis on la dissout dans de l'acide hydrochlorique, qui n'attaque point la faible quantité d'acide silicique. On recueille ce dernier sur un filtre, on le lave, on le fait rougir, et on en détermine le poids, qu'on ajoute à celui-ci de l'acide silicique qui a été obtenu au commencement de l'analyse. De cette manière, on obtient, en dissolvant trois à quatre substances, de petites quantités d'acide silicique, qui cependant, lorsqu'elles sont réunies, s'élèvent à peine à un centième de la quantité de combinaison sur laquelle on a opéré, ainsi que je l'ai déjà dit précédemment. On les néglige ordinairement dans les analyses qui ne sont point très-rigoureuses. C'est en redissolvant la magnésie qu'on obtient le plus d'acide silicique, quand on précipite ensuite la terre par le carbonate potassique, quoiqu'on ait eu soin que ce dernier sel n'en contînt pas du tout : la quantité peut souvent s'élever à près d'un pour cent. On en trouve beaucoup moins lorsqu'on redissout l'alumine et l'oxide ferrique, et le carbonique calcique qu'on obtient, se dissout toujours sans en laisser.

Manière de séparer et de déterminer l'acide silicique dans des combinaisons qui ne peuvent point être décomposées par les acides; décomposition de ces combinaisons au moyen du carbonate alcalin. — L'analyse des silicates indécomposables par les acides, est plus difficile. Quel-

ques uns d'entre eux, en petit nombre, comme le grenat, l'idocrase et l'épidote, peuvent être décomposés complètement par l'acide hydrochlorique, suivant Kobell, lorsqu'après les avoir fait rougir ou fondre, on les réduit en poudre et on les traite par cet acide; ils forment alors une gelée. Cependant la plupart ne se décomposent qu'après qu'on les a réduits en poudre très-fine et fondus avec du carbonate potassique; l'acide silicique se combine alors avec la potasse, d'où résulte du silicate potassique, et les bases qui étaient unies avec lui sont mises à nu. Après la fusion avec du carbonate potassique, la masse est complètement décomposable par les acides.

Cependant il y a beaucoup de précautions à observer dans cette analyse. Il faut surtout veiller à ce que le silicate soit réduit en poudre aussi fine que possible, avant de le fondre avec du carbonate potassique, parce qu'autrement il y aurait des cas où sa décomposition ne s'effectuerait pas d'une manière complète. Pour bien pulvériser la substance qu'on veut examiner, on la concasse d'abord en grains grossiers; cette opération peut être exécutée dans un mortier d'acier; cependant il est tout aussi bon d'envelopper la substance dans du papier, et de la briser avec un marteau, sur une pierre dure ou sur une plaque de fer, ce qui fait qu'on peut se passer d'un mortier d'acier. La poudre grossière est ensuite broyée dans un mortier d'agate, ou mieux triturée avec de l'eau sur une plaque d'agate. Lorsqu'on croit qu'une grande partie en est suffisamment atténuée, on verse le tout dans un verre, et on ajoute de l'eau, puis on remue avec un tube de verre, et on laisse reposer pendant quelques instans, afin que la poudre grossière se rassemble au fond. La plus fine poudre reste encore en suspension dans l'eau, avec laquelle on la verse dans un autre verre. On broie de nouveau la poudre grossière dans le mortier, et on répète l'opération qui vient d'être décrite. On laisse à la poudre

suspendue dans l'eau le temps nécessaire pour qu'elle se dépose complètement; lorsqu'elle est toute rassemblée au fond du vase, on la sépare du liquide par la décantation, et on la fait sécher. L'eau décantée tient encore en suspension une petite quantité de la combinaison pulvérisée; pour l'obtenir, il faut évaporer la liqueur jusqu'à siccité, car on ne saurait l'en séparer par la filtration.

Dans la plupart des cas, lorsqu'il n'est pas nécessaire d'employer le silicate réduit au dernier degré de pulvérisation, on se contente de le broyer avec de l'eau, dans un mortier d'agate, et de verser ensuite une grande quantité d'eau dans le mortier; après avoir remuéle tout, on aspire le liquide, avec la poudre qu'il tient en suspension, dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, et on la fait tomber dans un vase. La poudre la plus grossière reste au fond du mortier : on la broie de nouveau.

Lorsque la substance qu'on broie est moins dure que l'agate, on peut bien admettre qu'elle ne détachera rien du mortier par usure. Mais si elle est plus dure, ce qui néanmoins n'arrive que rarement, cet effet doit avoir lieu. C'est une circonstance très-fâcheuse, puisqu'il est difficile de déterminer combien le mortier a perdu par l'usure. On a proposé de peser exactement la poudre grossière qu'on veut broyer dans le mortier, et de mettre ensuite sur le compte de l'usure, l'augmentation de poids que présente la poudre fine. Mais comme cette détermination est très-difficile, et qu'on n'y peut que rarement arriver avec exactitude, il vaut presque mieux broyer la poudre grossière dans un petit mortier dont on a fait la tare avec des balances propres à peser de grands poids avec précision : si, après l'opération, le mortier pese un peu moins, il faut l'attribuer à ce que de l'agate a été usée par le frottement. Comme l'agate est presque uniquement formée d'acide silicique pur, le poids de ce qui a été détaché par l'usure est ensuite déduit de

celui de l'acide silicique qu'on obtient, et de celui du silicate soumis à l'analyse.

La quantité de poudre fine qu'on destine à l'analyse est mise dans un petit creuset de platine taré, où on la fait sécher et rougir doucement, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids; alors on la pèse. Si la substance contient de l'oxide ferreux, ou un autre oxide dont la composition change par l'effet de la calcination, il ne faut pas faire rougir la poudre avant de la peser, et l'on doit se contenter de la sécher. Lorsqu'elle est sèche, on la fait tomber avec soin dans un creuset de platine plus grand; souvent il en reste une très-faible quantité dans le petit creuset, de sorte qu'on doit avoir soin de peser une seconde fois celui-ci; on reconnaîtra ordinairement ainsi qu'il s'y trouve encore quelques milligrammes de poudre, qu'on soustrait du total de celle qui va être analysée.

La poudre est mêlée très-soigneusement, dans le grand creuset de platine, avec trois fois et demie ou quatre fois son poids de carbonate potassique pur, qu'il faut avoir eu soin préalablement de broyer dans un mortier échauffé. Le mélange s'exécute au moyen d'un petit tube de verre; on doit continuer à remuer jusqu'à ce qu'il soit parfait, et qu'on n'aperçoive plus de petits grumeaux de poudre; il ne faut pas non plus le faire durer trop long-temps, parce que le carbonate potassique s'humecterait. Ce qui reste adhérent au tube en est soigneusement détaché avec une plume sèche.

On peut se servir du carbonate sodique en place du carbonate potassique; mais il ne faut le faire que quand le silicate ne contient pas de magnésie; en effet, la présence de la soude dans les précipités peut occasioner des erreurs dans la détermination quantitative de la magnésie; car si l'on était obligé de précipiter celle-ci par une dissolution de carbonate potassique, le carbonate magnésique précipité pourrait contenir de la soude (p. 27).

Lorsque le mélange est terminé, on ferme le creuset avec un couvercle, et on le met dans un fourneau à vent, entre des charbons. On donne d'abord un feu faible, mais on ne tarde pas à l'augmenter, de manière que le creuset reste exposé à la chaleur rouge pendant une demi-heure ou une heure entière. Comme un creuset en platine s'altère souvent lorsqu'on le fait rougir entre des charbons, et qu'il s'y couvre sur certains points, mais principalement au couvercle, d'une masse fondue qui résulte de l'acide silicique et des oxides de la cendre du charbon, et qu'on a de la peine à détacher de sa surface, on le place dans un creuset de Hesse ayant, non pas la forme conique ordinaire, mais une forme cylindrique, et on couvre celui-ci d'un couvercle. Il résulte aussi de cette précaution, que le creuset de platine ne peut pas tomber de côté, lorsque les charbons sont consumés.

Suivant que la substance qu'on analyse renferme plus ou moins d'acide silicique, la masse contenue dans le creuset est complètement fondue, ou seulement aglutinée, les quantités de carbonate potassique qu'on y a ajouté étant d'ailleurs à peu près égales. Si la combinaison contient du manganèse, cette masse a une teinte verte-bleuâtre ou verte, suivant que le métal y est plus ou moins abondant. On renverse le creuset sur un verre à patte, dans lequel on cherche à faire tomber la masse, en comprimant et ployant légèrement le creuset : on y parvient sans peine quand elle n'est qu'aglutinée, cas dans lequel elle se détache ordinairement tout d'une pièce; la chose réussit moins bien lorsque la masse est fondue; quelque effort qu'on fasse, il en reste toujours une grande quantité dans le creuset. On ramollit cette masse restante avec de l'eau, et on en fait ainsi tomber tant qu'on peut dans le verre. Quant aux dernières parcelles qui demeurent adhérentes au creuset, on verse dessus de l'acide hydro-

chlorique étendu, qui les dissout et les détache aisément. Il est plus facile aussi de retirer du creuset les portions plus considérables de la masse en ayant recours à l'acide hydrochlorique, qu'en les ramollissant avec de l'eau; mais il faut alors agir avec circonspection, car lorsqu'on ajoute une grande quantité d'acide à la fois, le dégagement d'acide carbonique produit une vive effervescence qui pourrait aisément entraîner de la perte.

Si la masse calcinée contient du manganèse, du cérium ou du chrome, il ne faut la ramollir dans le creuset qu'avec de l'eau, parce que les degrés élevés d'oxidation de ces métaux décomposent de l'acide hydrochlorique et en dégagent du chlore, qui attaquerait le creuset de platine. C'est ce qui arrive même déjà lorsque la combinaison contient seulement un à deux centièmes d'oxide manganeux.

Dès que la masse calcinée se trouve réunie dans le verre, on acidifie la liqueur qui la surnage, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique. Il faut agir avec circonspection, et ne verser l'acide que par petites portions, afin d'éviter une effervescence trop vive. Lorsque cette effervescence, qui est toujours forte, a cessé, on dépose le verre dans un endroit chaud; après une digestion suffisante, tout est décomposé. Une grande partie de l'acide silicique reste sous la forme de flocons déliés; une autre portion se dissout dans la liqueur. Souvent aussi la totalité de l'acide silicique se dissout pendant le traitement par l'acide hydrochlorique : c'est ce qui arrive surtout quand on a employé une grande quantité de carbonate potassique, quand on s'est servi de beaucoup d'eau pour ramollir la substance fondue, mais principalement lorsque la combinaison ne contient qu'une petite quantité d'acide silicique. C'est maintenant qu'on peut voir si la substance qu'on analyse a été complètement décomposée par la calcination avec le carbonate potassique. Pour s'en assurer, on frotte un tube de verre le long des parois et sur le fond

du verre : s'il y a de la poudre non décomposée, on la reconnait de suite au grincement qui se fait entendre.

La liqueur acide est évaporée jusqu'à siccité, avec l'acide silicique qui s'est séparé. Cette évaporation peut être exécutée dans une capsule de platine, ou, à son défaut, dans une capsule de porcelaine. Lorsqu'il y a du manganèse, du cérium ou du chrome, c'est toujours dans une capsule de porcelaine qu'on la fait. L'évaporation a lieu sur un bain de sable, à une douce chaleur, qui doit surtout ne pas être trop forte sur la fin. Le papier gris dont on couvre la capsule, afin qu'il ne tombe point de poussière dans la liqueur, doit être renouvelé très-souvent, parce que les vapeurs d'acide hydrochlorique ne tardent pas à le corroder. Quand la liqueur se trouve réduite au point de commencer à être épaisse et peu coulante, on n'emploie plus qu'une chaleur extrêmement douce, car, si l'on chauffait davantage, l'acide silicique séparé sous la forme de gelée, pourrait donner lieu à une projection qui frapperait l'analyse d'inexactitude. Si l'on veut accélérer l'évaporation au moyen d'une chaleur plus élevée, il faut avoir soin, tant qu'elle dure, de remuer constamment la masse épaisse avec une baguette de verre. On ne cesse de chauffer que quand tout est devenu parfaitement sec. Après le refroidissement, on humecte uniformément la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique concentré, et on la laisse en contact avec cet acide, à froid, pendant une demi-heure. Ensuite on verse de l'eau dessus : toutes les parties de la substance qui sont combinées avec de l'acide hydrochlorique se dissolvent, tandis que l'acide silicique reste. On réunit celui-ci sur un filtre, et on le lave bien ; puis on le fait sécher parfaitement, on le rougit au feu, et on en détermine le poids.

La liqueur hydrochlorique séparée de l'acide silicique par la filtration, est traitée comme il a été dit p. 357, quand j'ai parlé de la marche à suivre dans l'analyse des sub-

stances silicifères qui sont décomposées par les acides.

Les diverses substances qu'on obtient à part dans ces analyses, sont également accompagnées de très-petites quantités d'acide silicique, dont il faut déterminer le poids toutes les fois qu'il s'agit d'analyses rigoureuses.

S'il y avait de l'oxide ferreux dans la substance, la dessiccation de la dissolution hydrochlorique l'a transformé complètement en oxide ferrique, ce qui rend inutile tout addition d'acide nitrique, dont on doit d'ailleurs s'abstenir pour d'autres motifs.

On humecte la masse desséchée avec de l'acide hydrochlorique, parce que, pendant le cours de l'évaporation, surtout vers la fin, lorsque la masse commence à se dessécher et qu'on augmente la chaleur, plusieurs substances perdent leur acide et deviennent par là insolubles dans l'eau. La magnésie, l'alumine et l'oxide ferrique sont surtout celles qui deviennent en grande partie insolubles dans l'eau par l'effet d'une forte dessiccation. On ne peut plus les dissoudre dans l'eau qu'après les avoir préalablement humectées avec de l'acide hydrochlorique; mais la dissolution n'a pas lieu d'une manière complète lorsqu'on se contente de verser sur la masse sèche de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide hydrochlorique. Dans ce cas, s'il y a beaucoup d'oxide ferrique, on obtiendra toujours de l'acide silicique rougeâtre et contenant une certaine quantité de cet oxide, ce qui n'a point lieu lorsque, avant d'ajouter de l'eau à la masse sèche, on la traite par l'acide hydrochlorique.

Détermination des alcalis fixes dans des combinaisons silicifères. — Lorsqu'une combinaison qui contient de l'acide silicique a été décomposée par la fusion avec du carbonate potassique, presque toutes les substances qui entrent dans sa composition peuvent ensuite être déterminées quantitativement à la manière ordinaire. Mais il faut employer un autre procédé pour arriver à la détermina-

tion quantitative des alcalis fixes, quand les composés silicifères en contiennent. Dans ce cas, lorsqu'on dispose d'une quantité suffisante de substance, on en décompose ordinairement une partie avec du carbonate potassique, pour déterminer la quantité de l'acide silicique et de la plupart des autres principes constituans, tandis qu'une autre partie est consacrée à la détermination des alcalis fixes. Cependant on rencontre ici des difficultés qui sont surtout cause que la plupart des méthodes dont on a proposé l'emploi ne permettent jamais d'arriver à une détermination rigoureuse de la quantité des alcalis, mais en procurent presque toujours moins qu'il n'y en a réellement dans la substance.

On a plusieurs méthodes pour déterminer quantitativement les alcalis dans les substances silicifères qui ne se laissent point décomposer par les acides. Je ne citerai que celles qui peuvent réellement donner des résultats exacts, quand on les emploie avec circonspection. On peut, pour arriver à ce but, décomposer la substance soit par le carbonate barytique, soit par le spath fluor, soit par l'acide hydrofluorique.

Décomposition des combinaisons silicifères au moyen du carbonate barytique. — Quand on veut décomposer la substance silicifère par du carbonate barytique, il faut commencer par la réduire en poudre extraordinairement fine, plus fine encore que lorsqu'on doit en opérer la décomposition par le moyen du carbonate potassique. On pèse ensuite la quantité de cette poudre sur laquelle on juge à propos d'opérer, et on la mèle de la manière la plus intime, dans un creuset de platine, avec cinq à six fois son poids de carbonate barytique très-pur. Ce dernier ne doit pas avoir été précipité de la dissolution d'un sel barytique par un carbonate alcalin fixe, parce que alors il pourrait contenir une petite quantité d'alcali. Le carbonate ammoniacal est le seul réactif auquel on puisse avoir recours

pour le précipiter, lorsqu'il s'agit de l'appliquer à l'usage dont je parle ici. Le mélange des deux poudres doit être opéré avec la plus grande exactitude, parce que c'est principalement de cette circonstance qu'il dépend que la décomposition soit complète. La combinaison est décomposée bien plus difficilement par le carbonate barytique que par le carbonate potassique, ce qui tient à ce que, le carbonate potassique venant à fondre, il entre en contact avec toutes les parties de la poudre, même quand le mélange n'a pas été parfait : aussi la fusion avec ce sel décompose-t-elle presque toujours complètement la combinaison. Le carbonate barytique ne fond point, et ne fait que s'aglutiner avec les substances silicifères : encore même cet effet n'a-t-il lieu qu'autant que chaque molécule de la combinaison est entourée d'une sorte d'enveloppe de carbonate barytique. Tel est le motif pour lequel on doit mettre beaucoup de soin à exécuter le mélange, et y consacrer au moins une demi-heure de temps.

Après le mélange on expose le creuset de platine à une très-forte chaleur, qui doit être plus élevée que si on employait du carbonate potassique pour opérer la décomposition. Plus la chaleur est forte ici, et plus celle-ci est complète. Après le refroidissement absolu, on traite la masse calcinée de même que si la substance avait été fondue avec du carbonate potassique. On fait tomber la masse aglutinée dans un verre à patte, et on la met digérer avec de l'acide hydrochlorique. Cependant il faut que l'acide soit étendu d'une asssez grande quantité d'eau, et l'on ne doit pas l'employer en trop grand excès, parce que le chlorure barytique qui prend naissance se dissout difficilement dans l'acide hydrochlorique, surtout quand il n'est point étendu de beaucoup d'acide.

Après que la décomposition de la masse par l'acide est achevée, il faut examiner soigneusement s'il reste encore de la poudre non décomposée : c'est ce qui arrive

souvent lorsque le mélange de la substance avec le carbonate barytique n'a pas été très-intime. Il vaudrait presque mieux, en pareil cas, recommencer une nouvelle analyse, si on avait une assez grande quantité de substance à sa disposition; ne le peut-on, ou ne le veut-on pas, il faut chercher à séparer l'acide silicique léger et floconneux de la poudre pesante et indécomposée, en ayant recours à la lévigation; on détermine ensuite le poids de ce qui ne s'est point décomposé, et on le déduit de la quantité de combinaison qui a été mise en expérience.

La quantité d'acide silicique mis à nu est plus grande quand on s'est servi de carbonate barytique que quand on a employé du carbonate potassique pour opérer la décomposition. Cependant il en reste toujours une quantité considérable dissoute dans la liqueur acide. Pour séparer cette dernière, on procède de la même manière qu'il a été dit p. 364. On évapore la liqueur jusqu'à parfaite siccité. La masse sèche est ensuite humectée avec de l'acide hydrochlorique, et laissée en repos pendant une demi-heure, afin que l'acide ait le temps d'agir. Ensuite on ajoute de l'eau : l'acide silicique reste sans se dissoudre. Il ne faut jamais négliger d'en déterminer le poids, lors même qu'une autre analyse, faite par la décomposition au moyen du carbonate potassique, aurait déjà donné la quantité de l'acide silicique dans la substance qu'on examine. Si les poids des deux quantités d'acide silicique qu'on a obtenues s'accordent ensemble, on peut être pleinement convaincu que la substance a été tout aussi bien décomposée par le carbonate barytique que par le carbonate potassique.

On verse de l'acide sulfurique dans la liqueur hydrochlorique séparée de l'acide silicique par la filtration ; la baryte se précipite à l'état de sulfate barytique. Il faut se garder de mettre un grand excès d'acide sulfurique, parce que moins cet excès est considérable, et mieux ensuite on parvient à déterminer la quantité de l'alcali. La masse vo-

lumineuse de sulfate barytique qu'on a obtenue est lavée; on doit continuer long-temps le lavage lorsque la combinaison que l'on analyse contient beaucoup de chaux. Quand la quantité de cette dernière est considérable, on ne lave pas le sulfate barytique jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de sulfate calcique, mais seulement jusqu'à ce qu'on croie que tout le sulfate alcalin a été entraîné.

Ensuite on verse ordinairement dans la liqueur de l'ammoniaque, qui précipite de l'oxide ferrique et de l'alumine. Il est bon de déterminer les quantités de ces deux substances à part, et de les comparer avec celles qu'on a obtenues dans l'autre analyse, où la substance avait été décomposée par du carbonate potassique. On filtre la liqueur, et, au moyen de l'oxalate ammonique, on précipite le sulfate calcique qu'elle tient en dissolution, s'il y en a. Si maintenant il ne s'y trouve ni magnésie, ni oxide manganeux, ni aucune autre substance qui ne soit pas précipitée du tout, ou qui ne le soit qu'incomplètement par l'ammoniaque, la liqueur séparée par la filtration du précipité auquel l'oxalate ammonique a donné naissance, ne contient, en principes fixes, que des alcalis, qui y sont à l'état de sulfates. On évapore cette liqueur jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec, ce qui volatilise les sels ammoniques; il reste du sursulfate alcalin.

En faisant rougir la masse sèche, il faut user d'une circonspection extrême, parce que c'est précisément dans le cours de cette opération que peut avoir lieu la plus grande perte d'alcali. En effet, outre le sulfate alcalin fixe, la masse sèche contient du sulfate ammonique, du chlorure ammonique, et aussi de l'oxalate ammonique, quand on a employé ce réactif pour précipiter la chaux. Parmi ces substances, le chlorure ammonique se volatilise aisément à la chaleur rouge. La petite quantité d'oxalate ammonique se convertit en carbonate ammoniacal, qui s'échappe aussi sans pouvoir occasioner de perte. Mais le sulfate

ammonique fond quand on le chauffe et entre ensuite en ébullition : il résulte de là une assez forte projection, d'où peut provenir la perte d'une certaine quantité du sulfate alcalin fixe. Plus l'excès d'acide sulfurique qu'on a employé pour précipiter la baryte est faible, plus il est facile d'expulser les sels ammoniques, parce qu'alors il n'y a que peu de sulfate ammonique. Pour faire rougir la masse sèche, le mieux est de la mettre d'abord dans une large capsule de platine, où l'on a moins à craindre les effets de la projection. Lorsque presque tous les sels volatils sont dissipés, on fait tomber le résidu, par le moyen d'un peu d'eau, dans une petite capsule de platine tarée, ou dans un creuset de platine; on l'évapore jusqu'à siccité, et on le fait rougir. Comme ce résidu ne consiste qu'en sursulfate alcalin, il faut y ajouter du carbonate ammoniacal tandis qu'on le fait rougir; on obtient alors du sulfate alcalin neutre, dont on détermine le poids, d'après lequel on calcule la quantité de l'alcali.

Lorsque de la magnésie existe en même temps qu'un alcali dans la substance qu'on veut examiner, la détermination est plus difficile encore et accompagnée d'une perte plus considérable. Dans ce cas, prenant la liqueur qui a été séparée de l'oxalate calcique par la filtration, et qui ne contient plus en principes fixes que de la magnésie et de l'alcali, on y ajoute la dissolution d'une très-petite quantité de magnésie qui a été précédemment précipitée par l'ammoniaque. Ensuite on l'évapore jusqu'à siccité, on détermine le poids collectif du sulfate alcalin et du sulfate magnésique, et on les sépare l'un de l'autre, par une dissolution d'acétate barytique, en suivant la marche qui a été tracée précédemment, p. 31.

Comme il est très-difficile de déterminer rigoureusement la quantité du sulfate alcalin fixe, lorsque du sulfate ammonique l'accompagne, on suit souvent une autre marche dans cette analyse. On ajoute du carbonate ammo-

niacal à la liqueur hydrochlorique qui a été séparée de l'acide silicique par la filtration; ce réactif précipite du carbonate barytique, ainsi que des carbonates aluminique, ferrique, etc. Alors, après avoir évaporé la liqueur filtrée, et fait rougir le résidu sec, on obtient l'alcali à l'état de chlorure métallique. Cependant cette méthode ne donne point un résultat exact. Le carbonate barytique n'étant pas absolument insoluble, et la quantité de ce sel étant assez considérable, il s'en dissout toujours plus ou moins pendant le lavage : le carbonate barytique dissous, qui se trouve en présence du chlorure ammonique dans la liqueur, est converti en chlorure barytique, de sorte que le chlorure du métal alcalin qu'on obtient contient toujours une certaine quantité de ce sel.

Décomposition des combinaisons silicifères au moyen du nitrate barytique. — Autrefois on s'est servi du nitrate barytique, au lieu du carbonate barytique, pour arriver au même but; mais l'emploi de ce sel présente plus de difficultés. Le nitrate barytique se décompose pendant la calcination, et c'est la baryte pure qu'il laisse qui seule opère la décomposition de la substance silicifère. Cependant comme la baryte pure attaque le creuset de platine à la chaleur rouge, on est forcé d'exécuter la décomposition dans un creuset d'argent; mais un tel vase ne supporte pas une très-forte chaleur. En outre, lorsqu'on a tiré du creuset la plus grande partie de la masse rougie, en la ramollissant avec de l'eau, et qu'on emploie de l'acide hydrochlorique pour la détacher complètement des parois, l'acide silicique qui se trouve mis à nu ensuite contient du chlorure argentique. Cependant ce qu'il y a de plus désagréable dans cette décomposition, c'est qu'en se décomposant par l'action de la chaleur rouge, le nitrate barytique passe avec une facilité extraordinaire par dessus les bords du creuset. La meilleure manière de parer à cet inconvénient consiste, après avoir soumis le nitrate à une chaleur assez forte

pour qu'ensuite il ne décrépite plus, à chauffer d'abord très-doucement, sur une lampe à double courant d'air, le creuset d'argent contenant le mélange de sa poudre avec celle du silicate, à augmenter peu à peu la chaleur, et à continuer ainsi jusqu'à ce que la masse ait cessé de monter et que le nitrate barytique soit presque entièrement décomposé. Ensuite on place le creuset entre des charbons, et l'on pousse la chaleur jusqu'au degré que l'argent peut supporter sans fondre. Une fois la masse refroidie, on la traite absolument de même que si, au lieu de nitrate barytique, on avait employé du carbonate barytique.

Comme le nitrate barytique est susceptible de fondre, il peut opérer plus facilement la décomposition complète de la substance qu'on analyse, d'autant mieux que la baryte mise en évidence par la calcination exerce une plus puissante action que le carbonate barytique. Cependant il ne convient d'employer cette méthode qu'à l'égard des substances qu'on ne peut point atténuer convenablement par la lévigation, comme le mica, ou quand il s'agit de celles qui résistent à l'action du carbonate barytique.

Décomposition des combinaisons silicifères au moyen du spath fluor. — Berzelius a le premier proposé la méthode qui consiste à recourir au spath fluor pour déterminer quantitativement les alcalis fixes dans les substances silicifères que les acides ne peuvent point décomposer. On procède pour cela de la manière suivante. Après avoir réduit la substance silicifère en poudre très-fine, par la lévigation, on la mêle très-intimement, dans une capsule ou dans un grand creuset de platine, avec environ cinq parties de spath fluor, qui doit être exempt de tout métaux étrangers. Il n'est point nécessaire de soumettre le spath fluor à la lévigation, et il suffit de le bien pulvériser. Ensuite, au moyen d'une spatule en platine, on délaie le tout dans assez d'acide sulfurique concentré pour le réduire en bouillie. On chauffe alors peu à peu la capsule; il

se dégage du gaz fluoride hydrique et du gaz fluoride silicique. On pousse la chaleur jusqu'à faire rougir faiblement le vaisseau de platine, afin de dissiper tout l'acide sulfurique libre. L'acide silicique de la substance qu'on analyse se trouve alors volatilisé. S'il y a de l'alumine, elle s'est bien combinée avec l'acide sulfurique; mais la faible calcination a dégagé une partie de cet acide, ce qui fait que, quand on traite le résidu par l'eau, la plus grande partie de l'alumine reste sans se dissoudre. Cependant comme il importe souvent d'en déterminer la quantité, après avoir volatilisé l'acide sulfurique libre, on humecte uniformément le résidu avec de l'acide hydrochlorique, qu'on laisse agir dessus, à froid, pendant une heure ou plus. Ensuite, avec de l'eau, on fait tomber le tout dans un verre à patte, on y ajoute une plus grande quantité d'eau, et l'on fait digérer à chaud pendant long-temps. Ce qui reste sans se dissoudre consiste principalement en sulfate calcique, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on lave.

Pour voir si le résidu a été suffisamment lavé, et dans le cas où la substance qu'on analyse contient de l'alumine, on ajoute de l'ammoniaque à une partie de l'eau de lavage qui a coulé en dernier lieu. Si l'on voit paraître un précipité d'alumine, il faut continuer à laver jusqu'à ce que l'ammoniaque ne signale plus la présence de cette terre dans l'eau de lavage. Les eaux de lavage qu'on a essayées ne doivent point être jetées : il faut les réunir à la liqueur hydrochlorique filtrée. On sursature ensuite celle-ci avec de l'ammoniaque, et on réunit aussi promptement que possible sur un filtre le précipité qui s'est produit, afin qu'il ne puisse pas s'y mêler de carbonate calcique. Au reste, comme la quantité de sulfate calcique tenue en dissolution est considérable, il est difficile, avec l'excès d'ammoniaque existant dans la liqueur, d'éviter qu'il se forme du carbonate calcique. Le précipité contient la totalité de l'alumine et de l'oxide ferrique : on détermine les quan-

tités de l'une et de l'autre, afin de les comparer avec celles que l'on a obtenues dans l'autre analyse, en décomposant la substance par le carbonate potassique. Cependant on ne doit pas perdre de vue que le précipité contient presque toujours de la chaux. Il est donc nécessaire de le dissoudre dans de l'acide hydrochlorique; on précipite encore une fois l'alumine et l'oxide ferrique de cette dissolution, par le moyen de l'ammoniaque.

En versant de l'oxalate ammonique dans la liqueur séparée de l'alumine et de l'oxide ferrique par la filtration, on précipite la chaux du sulfate calcique qu'elle tient en dissolution. On évapore jusqu'à siccité le liquide séparé du précipité d'oxalate calcique par la filtration, et on fait rougir le résidu sec : l'alcali reste à l'état de sursulfate, que l'on traite encore par du carbonate ammoniacal.

La calcination de la masse sèche présente moins de difficulté dans cette analyse, parce que la quantité du sulfate ammonique n'est ordinairement point aussi considérable que quand on a traité la substance silicifère par le carbonate ou par le nitrate barytique.

Décomposition des combinaisons silicifères au moyen de l'acide hydrofluorique.—Quand on possède une cornue en platine, on peut, pour déterminer l'alcali dans les silicates, recourir à l'acide hydrofluorique, comme moyen de décomposer ceux qui ne sont point décomposables par les acides. L'emploi de l'acide hydrofluorique a de très-grands avantages sur celui du spath fluor; car il permet de déterminer non-seulement l'acide silicique, mais encore tous les autres principes constituans de la substance, sans excepter la chaux. Cette méthode, que Berzelius a proposée aussi le premier, est celle qui donne le résultat le plus exact, et elle le fournit beaucoup plus vite que celle par le spath fluor, attendu que, dans ce dernier cas, il faut un laps de temps très-long pour enlever, à l'aide du lavage, la masse considérable de sulfate calcique. Cependant,

lorsqu'on veut y avoir recours, il faut avoir de l'acide hydrofluorique très-concentré, qui ait été préparé depuis peu, parce que cet acide ne tarde pas à perdre de sa force quand on le garde. Pour le préparer, on prend du spath fluor réduit en poudre et qui soit exempt de toute substance métallique étrangère, particulièrement de pyrite cuivreuse : on le met dans la partie inférieure de la cornue, dont on a enlevé la partie supérieure, et on verse dessus assez d'acide sulfurique pour que le tout, remué avec une spatule en platine, prenne la forme d'une bouillie épaisse : on remet alors en place la partie supérieure de la cornue, et on introduit le col de celle-ci dans un creuset de platine contenant un peu d'eau. Ce col doit toucher à la surface du liquide, de manière qu'une partie le dépasse et que l'autre y plonge; on distille l'acide à la faible chaleur d'une petite lampe à esprit-de-vin, et l'on continue jusqu'à ce que l'acide aqueux du creuset fume beaucoup, après qu'on a retiré la cornue : car il n'y a qu'un acide fumant qui puisse opérer la décomposition complète de la substance silicifère qu'on analyse.

On verse peu à peu cet acide sur une quantité pesée de substance réduite en poudre extrêmement fine. Le mieux est d'opérer dans une grande capsule de platine : car l'action est si vive que l'acide entre ordinairement en ébullition et produit des éclaboussures, qui pourraient entraîner de la perte, si la décomposition s'exécutait dans un très-petit vaisseau. On remue fréquemment le tout avec une spatule en platine, puis on ajoute avec précaution de l'acide sulfurique; après quoi, on évapore jusqu'à siccité, à une chaleur d'abord très-douce, mais que l'on augmente par degrés. Dans les commencemens, il se dégage du gaz fluoride silicique et du gaz fluoride hydrique; l'acide sulfurique qui a été mis en excès, ne se volatilise qu'à une chaleur plus élevée, et qui doit aller jusqu'à rougir faiblement le fond de la capsule. Après le refroidissement,

on humecte la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique concentré ; lorsque cet acide a exercé une réaction suffisante, on ajoute de l'eau, qui dissout tout, à l'exception d'un faible résidu d'acide silicique, auquel la présence de l'eau n'a pas permis de s'échapper sous la forme de gaz fluoride silicique. Pendant qu'on filtre, l'acide silicique passe souvent avec la liqueur à travers le papier. Cependant lorsqu'on a eu soin de chauffer préalablement cette liqueur, elle se laisse très-bien filtrer. Mais il est souvent nécessaire de la filtrer plusieurs fois de suite, pour la séparer complètement de l'acide silicique.

La dissolution hydrochlorique filtrée contient maintenant, à l'exception de l'acide silicique, tous les principes constituans de la substance qu'on examine. On l'analyse par la même méthode que celle qui a déjà été plusieurs fois développée précédemment. Lorsque la substance contient de la chaux, cet oxide peut aussi être déterminé d'une manière complète. Cependant, comme le sulfate calcique est peu soluble dans l'eau, il faut laver le résidu insoluble jusqu'à ce qu'on ait enlevé la totalité de ce sel.

Cette méthode permet de déterminer l'alcali très-bien et avec une grande exactitude, parce qu'il ne peut jamais alors y avoir qu'une très-petite quantité de sulfate ammonique à séparer du sursulfate alcalin par la volatilisation.

Cependant toutes les substances silicifères ne sont point décomposées complètement par l'acide hydrofluorique ; mais on reconnaît de suite que la décomposition n'est pas complète, lorsqu'en versant l'acide fumant sur la combinaison, il ne se produit pas une réaction vive et un très-grand dégagement de chaleur. On a lieu de croire que les substances qui résistent au carbonate potassique sont rebelles aussi à l'acide hydrofluorique. Quand on veut déterminer la quantité des alcalis fixes dans ces sortes de substances, le mieux est d'avoir recours à la décomposition par le nitrate barytique.

Il ne faut pas employer une cornue de plomb pour préparer l'acide hydrofluorique qu'on destine à ces analyses; car il serait impossible alors d'éviter que l'acide produit tînt un peu d'oxide plombique en dissolution.

La décomposition des combinaisons silicifères au moyen de l'acide hydrofluorique ayant tant d'avantage sur les autres méthodes, il convient, dans une foule de cas, lorsqu'on veut obtenir des résultats fort exacts, d'y soumettre les substances silicifères qui résistent à l'action de l'acide hydrochlorique, celles mêmes dans la composition desquelles il n'entre pas d'alcalis fixes, pourvu qu'on ait en sa possession une cornue de platine pour préparer l'acide hydrofluorique. Mais il est bon aussi, en pareille circonstance, de décomposer une autre portion de la substance par le carbonate potassique, afin d'obtenir immédiatement la quantité de l'acide silicique, et de ne point la déterminer uniquement d'après la perte.

Décomposition des combinaisons silicifères par l'hydrate potassique ou sodique. — Il me reste encore à parler de l'analyse des substances silicifères qui résistent à l'action du carbonate potassique. Parmi celles qu'on rencontre dans la nature, il n'y en a qu'un petit nombre qui se rangent ici. Ces substances se font remarquer par une très-grande dureté; aussi leur pulvérisation dans un mortier d'agate présente-t-elle des difficultés provenant de ce que, pendant l'opération, il se détache de la masse du mortier une quantité de matière qu'il est difficile de déterminer. J'ai déjà signalé cet inconvénient, p. 360, et fait connaître la meilleure manière que l'on connaisse encore d'y porter remède. Cependant presque toutes les substances dont il s'agit paraissant ne point être décomposées par l'acide hydrofluorique liquide, on peut se servir d'un acide hydrofluorique non fumant et étendu, pour dissoudre ce qui a été détaché de la masse du mortier, et qu'on peut considérer comme de l'acide silicique pur; il ne reste plus ensuite

que la substance qu'on veut examiner. On met la poudre sèche dans une capsule de platine; on verse l'acide dessus, on remue le tout avec une spatule en platine, et on décante la liqueur quand la poudre s'est déposée; alors on lave cette poudre avec de l'eau, et l'on continue de même jusqu'à ce qu'elle n'altère plus le papier de tournesol bleu. On fait alors sécher la poudre épuisée.

On se sert, pour décomposer ces substances, de l'hydrate potassique, dont l'emploi présente cependant beaucoup de difficultés. Ordinairement on n'a point recours à de l'hydrate sec; mais, après avoir mis dans un grand creuset d'argent la substance réduite en poudre très-fine par la lévigation, on verse dessus une dissolution concentrée de potasse, à l'égard de laquelle on sait combien elle contient d'hydrate potassique, et on évapore le tout jusqu'à siccité, en remuant continuellement avec une spatule d'argent. On fait ensuite rougir la masse sèche. L'opération ne peut être exécutée que dans un creuset d'argent, parce que l'hydrate potassique attaque trop ceux de platine. La masse jaillit pendant la calcination : ce qui oblige à n'employer d'abord qu'une chaleur faible, qu'on augmente peu à peu. Lorsque l'ébullition a cessé, on fait rougir autant que le creuset peut le supporter. Il est très-difficile, après l'opération, de retirer la masse du creuset. Si l'on emploie de l'acide hydrochlorique pour cela, l'acide silicique qui se sépare ensuite contient de petites quantités de chlorure argentique.

Berzelius a heureusement évité de la manière suivante ces grands inconvéniens qui se rattachent à l'emploi de l'hydrate potassique. Après avoir fait rougir et pesé la poudre de la substance qu'on veut examiner, on la mêle avec trois fois son poids de carbonate potassique ou sodique, dans un creuset de platine, et on pratique un enfoncement au milieu du mélange. Puis on chauffe doucement le creuset pendant un quart d'heure, sans fondre la masse.

On laisse ensuite refroidir celle-ci, et on met, dans l'enfoncement qu'on y a pratiqué, un peu plus d'une partie d'hydrate potassique ou sodique. Cela fait, on chauffe de nouveau le creuset avec lenteur : l'hydrate alcalin s'insinue peu à peu dans les pores de la masse saline, sans qu'il y ait de projection, ce qui arriverait autrement, par la perte de l'eau. On augmente ensuite le feu, de manière que le creuset devienne rouge blanc. De cette manière le creuset de platine n'est point attaqué. On traite ensuite la masse rougie comme si elle avait été décomposée par du carbonate potassique.

Examen de l'acide silicique obtenu dans les analyses des combinaisons silicifères. — Lorsqu'on a obtenu l'acide silicique d'après l'une des méthodes qui ont été décrites précédemment, il ne faut jamais omettre d'examiner s'il est réellement pur. Cette précaution doit surtout être observée dans les analyses des substances qui ne se laissent pas bien décomposer par le carbonate potassique. L'épreuve qu'on emploie, et à laquelle on soumet principalement les petites quantités d'acide silicique qui se sont séparées quand on a dissous les autres principes constituans dans de l'acide hydrochlorique, consiste à fondre un peu de cet acide au chalumeau, sur du charbon, avec de la soude. Si l'on obtient un verre limpide et incolore, l'acide silicique est pur, ou du moins ne contient pas une très-grande quantité d'autres substances. On peut très-souvent se contenter de cette épreuve dans les analyses de combinaisons silicifères faciles à décomposer par le carbonate potassique, attendu que l'acide silicique qu'on obtient alors est presque toujours pur. Mais quand la substance est difficile à décomposer, et qu'on ne peut en obtenir la décomposition que par l'hydrate potassique, l'acide silicique doit être examiné avec beaucoup plus de soin. Il peut souvent, dans ce cas, retenir encore une quantité considérable d'alumine, dont l'épreuve qui vient d'être décrite ne saurait

déceler la présence: car cette terre peut s'y trouver en grande proportion, sans que le verre qui résulte de la fusion avec la soude soit opaque. La quantité d'alumine contenue dans l'acide silicique s'élève fréquemment de douze à quinze pour cent, et quelque impur que soit alors ce dernier, il n'en donne pas moins un verre limpide quand on le fond avec de la soude. En pareil cas, il ne faut jamais négliger de fondre une partie de l'acide silicique qu'on a obtenu avec une quantité considérable de carbonate potassique, de traiter la masse fondue par l'acide hydrochlorique, et d'évaporer la liqueur jusqu'à siccité. On humecte ensuite la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique, puis on la traite par l'eau; on sépare, par la filtration, la liqueur hydrochlorique de l'acide silicique qui ne s'est pas dissous, et on la sursature avec de l'ammoniaque : si elle reste parfaitement claire, on peut admettre que l'acide silicique était pur; s'il se forme un précipité, celui-ci ne saurait provenir que d'une substance étrangère qui était mêlée avec l'acide silicique. Dans la plupart des cas, cette substance est de l'alumine : car c'est surtout quand elles contiennent trop d'alumine qu'il arrive souvent aux combinaisons silicifères de ne point être décomposées complètement par le carbonate potassique.

L'acide silicique obtenu de combinaisons qu'on a décomposées par l'acide hydrochlorique, est principalement celui de la pureté duquel il importe encore de s'assurer. Lorsque la décomposition de la substance n'a point été complète, ou que cette substance était mêlée intimément avec de petites quantités d'autres combinaisons silicifères, et qu'on n'a pu séparer ces dernières que d'une manière incomplète par la lévigation, en suivant la marche qui a été tracée p. 355, la totalité de ces substances se trouve dans l'acide silicique mis à nu, qu'on parvient cependant très-bien à en débarrasser par le traitement avec une dissolution de carbonate potassique ou sodique.

Après avoir fait rougir et pesé l'acide silicique, on verse dessus une dissolution de carbonate alcalin, et on fait bouillir le tout. Le mieux est d'exécuter cette opération dans une capsule de platine. Après l'ébullition, on laisse refroidir la liqueur. Si la masse entière de l'acide silicique s'est dissoute, cet acide était parfaitement pur; si tout n'a pas été dissous, on donne aux petites quantités de substances insolubles le temps de bien se réunir au fond du liquide, on décante la dissolution claire, et on fait bouillir le résidu avec une nouvelle quantité d'une dissolution de carbonate potassique ou sodique, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. On réunit alors sur un filtre ce qui a refusé de se dissoudre, on le lave, et on en détermine le poids, qu'on déduit de celui de l'acide silicique. Il faut, dans cette expérience, employer un assez grand excès de carbonate alcalin pour qu'après le refroidissement, la dissolution de l'acide silicique ne se prenne point en gelée.

L'acide silicique qu'on a séparé de combinaisons décomposables seulement par la fusion avec du carbonate alcalin, peut aussi être soumis à cette épreuve, lorsque la décomposition de la substance par le carbonate alcalin est difficile à obtenir. Cependant on ne saurait découvrir de cette manière s'il contient de l'alumine, et on ne peut acquérir de certitude à cet égard qu'en suivant la méthode qui a été décrite précédemment, parce que l'alumine est susceptible de se dissoudre quand on la fait bouillir avec une dissolution concentrée de carbonate alcalin fixe.

On peut aisément, à l'aide des méthodes qui ont été indiquées précédemment, séparer l'acide silicique de la plupart des bases. J'ai déjà dit, dans le premier volume de cet ouvrage, page 497, que, dans la plupart des silicates naturels, l'acide silicique est presque toujours combiné avec les mêmes bases. Ces bases sont l'alumine, la chaux, la magnésie, l'oxide ferreux, une plus ou moins grande

quantité d'oxide manganeux, et un alcali. Comme elles se dissolvent toutes dans l'acide hydrochlorique, on les trouve constamment dans la dissolution hydrochlorique qui a été séparée de l'acide silicique par la filtration. Si la base d'une combinaison silicifère artificielle ne se dissout point dans l'acide hydrochlorique, comme il arrive à l'oxide argentique et aussi à l'oxide plombique, alors, au lieu d'acide hydrochlorique, on emploie de l'acide nitrique, ainsi que je l'ai déjà dit précédemment. Les cas où il s'agit de séparer quantitativement l'acide silicique d'un petit nombre de bases et d'acides qui existent dans quelques silicates naturels, sont les seuls où l'on ait à observer d'autres précautions particulières, dont il ne peut point encore être question ici.

Séparation de l'eau dans des combinaisons silicifères. — Beaucoup de combinaisons silicifères qui existent dans la nature contiennent de l'eau. Toutes celles qui se trouvent dans ce cas, sont décomposables par l'acide hydrochlorique. La plupart du temps on détermine la quantité de l'eau d'après la perte qu'éprouve le poids d'une certaine quantité de la substance qu'on fait rougir dans un petit creuset de platine. Cependant la calcination enlève à la substance la propriété d'être décomposée par l'acide hydrochlorique : c'est pourquoi il faut procéder au reste de l'analyse avec une autre quantité de cette combinaison. Mais si l'on n'a que peu de cette dernière à sa disposition, un ou deux grammes, par exemple, et qu'on ne puisse exécuter qu'une seule opération pour déterminer toutes les substances qui entrent dans sa composition, il faut, après avoir déterminé la quantité d'eau qu'elle contient, recourir au carbonate potassique ou à l'acide hydrofluorique pour la décomposer.

Séparation de l'acide phosphorique dans les combinaisons silicifères. — Lorsqu'une substance silicifère contient de l'acide phosphorique, et qu'elle est décomposable par

l'acide hydrochlorique, la totalité du premier de ces deux acides se trouve contenue dans la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration, avec les bases qui étaient combinées tant avec lui qu'avec l'acide silicique. On sépare ces bases de l'acide phosphorique d'après les méthodes qui ont été indiquées dans le chapitre précédent. Il vaut mieux cependant mêler et fondre de suite la substance silicifère avec trois ou quatre parties de carbonate potassique ou sodique, dans un creuset de platine. Si la combinaison silicifère n'est point décomposée par l'acide hydrochlorique, il faut toujours en traiter la poudre de cette manière, après l'avoir soumise à la lévigation. On verse de l'eau sur la masse calcinée, on sépare par la filtration ce qui a refusé de se dissoudre, et on le lave avec de l'eau. La dissolution contient alors l'acide phosphorique, combiné avec de la potasse ou de la soude, et de plus l'excès de carbonate potassique qu'on a employé. Le résidu insoluble se compose d'acide silicique et des bases existantes dans la combinaison qui a été analysée. Cependant il s'est dissous aussi une petite quantité de silicate potassique. C'est pourquoi on ajoute un peu de carbonate ammoniacal à la dissolution, et on la soumet à une légère évaporation, ce qui fait que des flocons d'acide silicique s'en séparent : on les réunit sur un filtre, et, après les avoir lavés, on les ajoute à la masse que l'eau n'avait point dissoute. On verse alors sur le résidu tout entier de l'acide hydrochlorique, qui le décompose aisément. L'acide silicique se sépare sous la forme d'une gelée; mais, pour en obtenir la totalité, on évapore la dissolution jusqu'à parfaite siccité, dans une capsule de porcelaine ou de platine; ce qui rend l'acide absolument insoluble. On humecte uniformément la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique, et, au bout de quelque temps, on verse de l'eau dessus. L'acide silicique non dissous est recueilli sur un filtre, et on détermine la quantité des bases dans la liqueur filtrée.

Le mieux ici est de réunir sur le plus petit filtre possible la masse que l'eau a refusé de dissoudre, et, après l'avoir bien lavée, de verser dessus de l'acide hydrochlorique, tandis qu'elle se trouve encore dans le filtre; car, après la dessiccation, il est difficile de la détacher du papier complètement et sans perte. A la vérité, l'acide silicique noircit ensuite par la calcination, à cause du charbon qui est mis à nu; mais on parvient à lui rendre sa couleur blanche, en prolongeant un peu la calcination à l'air libre.

Maintenant il est nécessaire, dans ce cas, de déterminer encore la quantité de l'acide phosphorique. La liqueur séparée du résidu par la filtration est sursaturée avec de l'acide hydrochlorique. Cette opération demande à être faite avec ménagement, afin qu'une effervescence trop vive n'entraîne point de perte. Il faut éviter aussi de mettre un trop grand excès d'acide hydrochlorique. Le mieux est d'exécuter la saturation dans une large capsule en platine ou en porcelaine. Ensuite on laisse la liqueur acide reposer pendant vingt-quatre heures, couverte seulement de papier gris, ce qui donne le temps à l'acide carbonique libre de s'en dégager. Pour plus de sûreté on peut encore, ce laps de temps écoulé, la chauffer ou la faire bouillir. Cela fait, on la verse dans une bouteille susceptible d'être hermétiquement bouchée, on l'y sursature avec de l'ammoniaque, et on y ajoute une dissolution de chlorure calcique, puis on bouche la bouteille. L'acide phosphorique se précipite de cette manière à l'état de phosphate calcique. On laisse la bouteille en repos jusqu'à ce que le précipité se soit bien réuni au fond : alors on filtre rapidement le liquide qui surnage; après quoi, on jette le précipité lui-même sur le filtre, et on le lave avec promptitude. Comme l'air atmosphérique n'a point eu accès pendant la précipitation du phosphate calcique, celui-ci ne peut pas contenir de carbonate calcique. Lorsqu'il est parfaitement sec, on le fait rougir, et on en détermine le poids; puis

on le décompose par l'acide sulfurique, et on ajoute encore de l'alcool faible. Le poids du sulfate calcique qui se forme indique la quantité de l'acide phosphorique sec.

Si une substance qu'on veut analyser contient de l'acide phosphorique, une grande quantité d'alumine, et seulement très-peu d'acide silicique, il faut, avant de la fondre avec du carbonate alcalin, y ajouter assez d'acide silicique pour que la masse rougie contienne environ une partie et demie de cet acide, avec deux parties de phosphate aluminique. L'acide silicique qu'on ajoute doit avoir été auparavant rougi dans un creuset de platine, et pesé d'une manière très-exacte après son refroidissement. On en déduit ensuite le poids de la somme totale d'acide silicique qu'on obtient par l'analyse.

Séparation de l'acide sulfurique et du soufre dans des combinaisons silicifères.—Lorsque de l'acide sulfurique est contenu dans la combinaison silicifère qu'on veut examiner, et que celle-ci, après avoir été réduite en poudre, est décomposable par l'acide hydrochlorique, la totalité de l'acide sulfurique se retrouve dans la liqueur qu'on sépare de l'acide silicique par la filtration. On le précipite à l'aide d'une dissolution de chlorure barytique, et d'après la quantité qu'on obtient de sulfate barytique, on détermine la quantité de l'acide sulfurique, par les moyens ordinaires. Prenant ensuite la liqueur filtrée, on y ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter la baryte qui a pu être mise en excès, puis on détermine les bases existantes dans la combinaison.

Si la combinaison silicifère dans laquelle il y a de l'acide sulfurique n'est point décomposable par l'acide hydrochlorique, on la réduit en poudre fine par la lévigation, et on la fait rougir avec du carbonate potassique ou sodique. On traite la masse rougie par de l'eau, qui dissout le sulfate alcalin produit par l'opération précédente et le carbonate alcalin qu'on a mis en excès. On acidifie avec

ménagement la dissolution, en y ajoutant de l'acide hydrochlorique, et on précipite l'acide sulfurique par une dissolution de chlorure barytique. Ce qui est resté sans se dissoudre est décomposé par l'acide hydrochlorique. Ici il faut observer les précautions qu'exige l'analyse des substances silicifères contenant de l'acide phosphorique, et qui viennent d'être énumérées.

Lorsqu'une substance silicifère qu'on veut analyser contient du soufre, combiné avec un métal, à l'état de sulfure métallique, et que cette substance est décomposable par les acides, ce qu'il y a de mieux à faire est de la réduire en poudre fine et de la traiter par l'acide nitrique fumant, ainsi qu'il a été dit p. 285 : tout le soufre se trouve converti par là en acide sulfurique. On commence par séparer l'acide silicique au moyen de la filtration, puis on procède de la manière qui vient d'être décrite. C.-G. Gmelin s'est servi de cette méthode dans l'analyse de l'helvine.

Si une combinaison silicifère décomposable par l'acide hydrochlorique, contient de l'acide sulfurique et un sulfure métallique, on en prend une certaine quantité, qu'on traite par l'acide nitrique fumant, et, après avoir séparé l'acide silicique, à l'aide de la filtration, on détermine, au moyen d'une dissolution de chlorure barytique, tant la quantité d'acide sulfurique contenue dans la combinaison, que celle de ce même acide qui a été produite par l'oxidation du sulfure métallique. On prend ensuite une autre portion pesée de la combinaison, on la pulvérise, et on la traite par l'acide hydrochlorique : ce qui décompose ordinairement le sulfure métallique, avec dégagement de gaz sulfide hydrique. Après la séparation de l'acide silicique par la filtration, on précipite l'acide sulfurique de la liqueur filtrée, et la quantité qu'on en obtient ainsi est soustraite de celle qu'on a obtenue dans l'autre analyse par le moyen de l'acide nitrique ; ce qui fait connaître

combien l'oxidation a produit de cet acide. Une précaution importante dans cette opération consiste à éviter autant que possible l'action de l'air pendant la décomposition par l'acide hydrochlorique, à filtrer aussitôt après qu'elle est effectuée, pour séparer l'acide silicique, et à précipiter promptement l'acide sulfurique.

Séparation de l'oxide chromique dans des combinaisons silicifères. — Quand une substance silicifère contient de l'oxide chromique, et que l'acide hydrochlorique la décompose aisément, son analyse ne présente aucune difficulté. L'oxide chromique se trouve alors, avec les autres bases, dans la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration, et on le dégage de ces dernières d'après les méthodes qui ont été exposées précédemment. Cependant, lorsque la combinaison n'est point décomposable par l'acide hydrochlorique, on la fait rougir, à la manière ordinaire, avec du carbonate potassique, dans un creuset de porcelaine. On sursature ensuite la masse calcinée, dans un verre, avec de l'acide hydrochlorique, et on chauffe le tout; l'acide chromique qui s'est formé pendant la calcination se transforme par là en oxide chromique. Il est bon, pour accelérer la réduction, d'ajouter un peu d'alcool à l'acide hydrochlorique. Cependant l'acide silicique séparé à la manière ordinaire n'est pas blanc, suivant Trolle-Wachtmeister, mais il a une teinte brune foncée, due à du chrome. Pour l'obtenir parfaitement pur, il faut le faire rougir avec de l'hydrate potassique, dans un creuset d'argent, traiter la masse rougie par l'acide hydrochlorique et l'alcool, évaporer ensuite le tout jusqu'à siccité, et humecter le résidu sec avec de l'acide hydrochlorique; l'acide silicique reste alors pur, après le traitement par l'eau. La liqueur filtrée, qui contient de l'oxide chromique, est mêlée avec celle qu'on a déjà obtenue précédemment. En continuant l'analyse, on précipite l'oxide chromique, avec de l'oxide ferrique, ou aussi avec de

l'alumine, dont on le sépare ensuite, d'après la méthode qui a été décrite p. 224.

Manière de séparer l'acide silicique de l'acide vanadique. — L'acide silicique tient à l'acide vanadique avec plus d'opiniâtreté que ne font d'autres substances combinées avec lui ; il est soluble dans les acides et les alcalis; et lorsqu'une fois on l'a séparé par l'action de ces derniers, il se trouve au même état de solubilité que celui qui a été précipité du fluoride silicique par l'eau.

Il n'y a pas d'autre méthode pour séparer complètement l'acide silicique de l'acide vanadique, que celle qui consiste à verser de l'acide sulfurique concentré sur la combinaison des deux acides, à ajouter ensuite de l'acide hydrofluorique, puis à volatiliser ce dernier avec l'acide silicique, et enfin à augmenter la chaleur pour expulser l'acide sulfurique; l'acide vanadique reste pur.

Séparation de l'acide titanique dans des combinaisons silicifères. — On éprouve de grandes difficultés à séparer l'acide silicique de l'acide titanique. Si la combinaison qui contient les deux substances est de nature à pouvoir être décomposée par l'acide hydrochlorique, on la met en digestion avec cet acide, après l'avoir réduite en poudre, ou même, s'il est nécessaire, soumise à la lévigation. Mais la digestion doit avoir lieu à froid, ou du moins à une chaleur assez douce pour que l'acide titanique dissous par l'acide hydrochlorique, ne s'en sépare pas, parce qu'une fois qu'il a été mis en liberté, il ne se redissout plus dans aucun excès quelconque d'acide hydrochlorique. Lorsque la combinaison est totalement décomposée, on sépare l'acide silicique par la filtration, et on en détermine la quantité. On précipite ensuite l'acide titanique de la liqueur filtrée, au moyen de l'ammoniaque. La petite quantité d'acide silicique qui s'est dissoute dans l'acide hydrochlorique, en même temps que l'acide titanique, ne saurait être déterminée ainsi ; mais elle est extrêmement

faible, et ne peut s'élever qu'à moins d'un centième.

Il faut avoir soin, dans cette analyse, de laver l'acide silicique avec de l'eau froide seulement, et non avec de l'eau chaude; mais il importe surtout que la chaleur reste aussi faible que possible pendant tout le temps que dure la digestion de la substance qu'on veut analyser par l'acide hydrochlorique.

Les difficultés sont plus grandes quand il s'agit de séparer l'acide silicique de l'acide titanique dans des combinaisons que les acides n'attaquent point. On se sert alors de la méthode suivante : On réduit la combinaison en poudre fine par la lévigation, et on la fond, dans un creuset de platine, avec du carbonate potassique ou sodique, en procédant ainsi qu'il a été dit plus haut. On verse de l'acide hydrochlorique étendu sur la masse fondue, puis on y ajoute un excès de cet acide, et on étend d'eau la liqueur. La substance fondue se dissout alors. Il ne faut pas employer la chaleur pour aider l'action de l'acide sur la masse fondue. Il reste encore des flocons d'acide silicique non dissous; leur plus ou moins d'abondance dépend de la plus ou moins grande quantité de carbonate alcalin avec laquelle on a fondu la combinaison, et du plus ou moins de dilution de l'acide qu'on a ajouté. L'acide titanique se dissout en totalité. On recueille sur un filtre l'acide silicique qui est resté sans se dissoudre, et on le lave avec de l'eau froide. On sursature la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque, ce qui précipite l'acide titanique, avec l'acide silicique. On réunit le précipité sur un filtre, et on le lave avec de l'eau froide; ensuite on le fait complètement sécher, ce qui ne doit avoir lieu qu'à l'air, et non dans un endroit échauffé. Après la dessication, on met ce précipité digérer à froid avec de l'acide hydrochlorique concentré; l'acide titanique se dissout, tandis que l'acide silicique reste. Aussitôt que la dissolution de l'acide titanique est achevée, on sépare l'acide silicique par la filtration, et on le lave à l'eau

froide. Il ne faut pas laisser la dissolution acide de l'acide titanique séjourner pendant long-temps sur l'acide silicique non dissous, parce qu'à la longue un peu d'acide titanique pourrait s'en séparer. On précipite ensuite l'acide titanique de la liqueur filtrée par le moyen de l'ammoniaque; on sèche le précipité, on le fait rougir, et on en détermine le poids.

La liqueur qui a été séparée par la filtration du précipité consistant en acides silicique et titanique, contient encore une petite quantité d'acide silicique, avec toutes les parties constituantes de la substance analysée que l'ammoniaque ne peut point précipiter. Pour en retirer l'acide silicique, on la sursature avec de l'acide hydrochlorique, et on l'évapore jusqu'à siccité.

Cependant, lorsque la combinaison qu'on examine contient des substances qui soient précipitées, avec l'acide titanique, par l'ammoniaque, comme de l'oxide ferrique, etc., l'analyse devient plus difficile encore. Ces substances se dissolvent avec l'acide titanique dans l'acide hydrochlorique; on les sépare de cet acide, dans la dissolution, en suivant la marche qui a été tracée p. 208.

Une méthode meilleure pour séparer l'acide silicique de l'acide titanique, dans des combinaisons indécomposables, ou du moins difficiles à décomposer par les acides, consiste à réduire la substance en poudre fine par la lévigation, à la fondre, dans un grand creuset de platine, sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, avec une quantité quadruple de bisulfate potassique, jusqu'à ce que le tout soit à l'état de fonte tranquille. Après le refroidissement, on traite la masse par une grande quantité d'eau froide. L'acide titanique reste dans la dissolution acide, et l'acide silicique se sépare. On le réunit sur un filtre, et on en détermine le poids. On a recours ensuite à l'ammoniaque pour précipiter l'acide titanique de la liqueur filtrée.

Cette méthode peut être employée aussi lorsque la combinaison que l'on examine contient d'autres substances encore que de l'acide silicique et de l'acide titanique. S'il s'y trouve de la chaux, il faut traiter la masse fondue avec le bisulfate potassique par une quantité d'eau assez considérable pour dissoudre complètement le sulfate calcique qui s'est formé.

Quelle que soit celle des deux méthodes à laquelle on a recours pour séparer l'acide silicique de l'acide titanique, il est nécessaire de s'assurer si l'acide silicique qu'on a obtenu est exempt d'acide titanique. On le peut à l'aide du chalumeau, en tenant long-temps l'acide avec du sel de phosphore dans la flamme intérieure, sur du charbon. La présence de l'acide titanique s'annonce par la couleur un peu bleuâtre ou violette que le globule prend après le refroidissement complet.

Séparation de l'oxide stannique dans des combinaisons silicifères. — Il arrive très-souvent que les combinaisons silicifères contiennent de petites quantités d'oxide stannique. Lorsqu'elles ne sont point décomposables par l'acide hydrochlorique, et qu'on est obligé en conséquence de recourir au carbonate alcalin pour les décomposer, il arrive quelquefois que l'acide silicique mis en liberté retient un peu d'oxide stannique; parfois même l'oxide stannique est en outre combiné avec une terre, particulièrement avec de la glucine, quand celle-ci entre dans la composition de la substance qu'on analyse. Il est très-facile d'obtenir ces petites quantités d'oxide stannique en faisant digérer l'acide silicique avec du sulfhydrate ammonique avant de le calciner. La meilleure manière d'exécuter cette digestion consiste à enduire d'une couche assez épaisse de suif le col de l'entonnoir sur lequel on filtre la liqueur contenant l'acide silicique, et à le mettre sur un petit flacon à embouchure étroite, contre lequel on l'appuie avec assez de force pour boucher exactement tous les jours;

on verse alors sur l'acide silicique du sulfhydrate ammonique, qui reste très-long-temps en contact avec lui, parce qu'il ne peut pas s'écouler : lorsqu'on croit que tout l'étain est dissous, on enlève l'entonnoir du flacon, et on laisse couler la liqueur. On évapore la dissolution de l'étain jusqu'à siccité, et on fait rougir fortement la masse sèche : de cette manière les petites quantités de sulfure d'étain se convertissent en oxide stannique.

Lorsque l'oxide stannique s'est déjà dissous auparavant dans l'acide hydrochlorique, le meilleur moyen pour le précipiter de la liqueur acide qu'on a séparée de l'acide silicique par la filtration, est de faire passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers cette dernière ; on calcine ensuite la petite quantité de sulfure d'étain qui s'est ainsi produite, et on la convertit ainsi en oxide stannique.

Séparation de l'oxide cuivrique dans des combinaisons silicifères. — Quand une combinaison silicifère contient de l'oxide cuivrique, le mieux est, après avoir séparé la dissolution acide de l'acide silicique, par la filtration, de précipiter cet oxide au moyen du gaz sulfide hydrique, et de traiter le sulfure de cuivre qui résulte de là, comme il a été dit p. 132. Si la quantité d'oxide cuivrique qui existe dans la substance est peu considérable, comme par exemple dans l'idocrase cuprifère de Norwége, il peut souvent arriver qu'on ne s'en aperçoive pas dans le reste de l'analyse, lorsqu'elle ne se précipite point immédiatement après la séparation de l'acide silicique. Après avoir séparé la liqueur du sulfure de cuivre, en la filtrant, on la fait chauffer, pour dissiper le sulfide hydrique qui s'y trouve dissous. Puis, quand il y a de l'oxide ferreux, on le convertit en oxide ferrique, et ce qu'il y a de mieux pour cela, c'est de diriger un courant de gaz chlore à travers la liqueur.

Séparation de l'oxide uranique dans des combinaisons silicifères. — Quand ces combinaisons sont décomposables par l'acide hydrochlorique, on filtre la liqueur, pour la

séparer de l'acide silicique, et, en y versant de l'ammoniaque, on précipite l'acide uranique collectivement avec l'oxide ferrique et l'alumine, si le silicate contient ces deux dernières substances, dont on le sépare ensuite, après avoir dissous le précipité dans de l'acide hydrochlorique, en ajoutant du carbonate ammoniacal à la liqueur.

Séparation de l'oxide plombique dans des combinaisons silicifères. — Les silicates naturels ne contiennent que des traces d'oxide plombique. Si la combinaison est décomposable par l'acide hydrochlorique, on prend la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration, et on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite l'oxide plombique à l'état de sulfure de plomb : autrement il serait très-possible qu'on ne s'aperçût pas de sa présence dans le cours du reste de l'analyse. Si le plomb est accompagné de fer, on convertit l'oxide ferreux en oxide ferrique dans la liqueur qui a été filtrée pour la débarrasser du sulfure de plomb.

Quand, au contraire, une combinaison silicifère contient une très-grande quantité d'oxide plombique, si l'on avait recours à l'acide hydrochlorique pour la décomposer, le chlorure plombique pourrait rester avec l'acide silicique, qu'on ne parviendrait à en débarrasser que par un lavage prolongé. Il vaut donc mieux, après avoir pulvérisé la substance, la décomposer, non par l'acide hydro chlorique, mais par l'acide nitrique, et quand on a enlevé l'acide silicique, précipiter l'oxide plombique de la dissolution par le gaz sulfide hydrique.

Lorsqu'une combinaison silicifère qui contient beaucoup de plomb est difficile à décomposer ou indécomposable par l'acide nitrique, on la fait rougir avec du carbonate potassique ou sodique, dans un creuset de platine. On évite une chaleur trop forte et trop prolongée, et l'on a soin aussi qu'il ne s'introduise pas de charbon ou de matières organiques dans le mélange, parce qu'un peu d'oxide

plombique pourrait alors se réduire. On ramollit la masse calcinée avec de l'eau, on la sursature avec de l'acide nitrique, et on évapore le tout jusqu'à siccité, pour obtenir l'acide silicique; on humecte la masse sèche avec de l'acide nitrique; on la traite avec de l'eau quelque temps après, et on réunit l'acide silicique sur un filtre. La première chose à faire, relativement à la liqueur filtrée, est d'en précipiter l'oxide plombique, par le moyen du gaz sulfide hydrique.

Séparation de l'oxide cadmique dans des combinaisons silicifères. — C'est aussi au gaz sulfide hydrique qu'on a recours, comme dans le cas où la combinaison contient de l'oxide cuivrique ou de l'oxide plombique, pour précipiter l'oxide cadmique, à l'état de sulfure de cadmium; on le fait passer dans la liqueur hydrochlorique filtrée, immédiatement après avoir séparé de l'acide silicique.

Séparation de l'oxide niccolique dans des combinaisons silicifères. — La meilleure manière de déterminer de petites quantités d'oxide niccolique dans des combinaisons silicifères, consiste, après avoir séparé l'acide silicique de la liqueur hydrochlorique, à saturer presque cette dernière par du carbonate potassique ou sodique, et à la chauffer ensuite avec un excès de dissolution de potasse pure, ce qui dissout l'alumine, mais précipite l'oxide niccolique et l'oxide ferrique, qu'on sépare l'un de l'autre par les moyens qui ont été indiqués p. 110. S'il y a en outre de la magnésie, la séparation des deux oxides présente plus de difficultés; on procède alors comme il a été dit p. 111.

Séparation de l'oxide zincique dans des combinaisons silicifères. — Dans l'analyse de ces combinaisons, après avoir séparé l'acide silicique, on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la liqueur hydrochlorique filtrée, afin de précipiter, à l'état de sulfures métal-

liques, tous les oxides ainsi précipitables, s'il s'en trouve. On filtre ensuite la liqueur, on y fait passer un courant de chlore gazeux, pour convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique; puis l'oxide ferrique et l'alumine, si cette dernière existe, sont séparés de l'oxide zincique par le moyen de l'ammoniaque.

Détermination des quantités de l'oxide ferreux et de l'oxide ferrique, lorsque tous deux existent ensemble dans des combinaisons silicifères.—J'ai déjà dit, p. 83, qu'il n'est pas possible de déterminer les quantités de l'oxide ferreux et de l'oxide ferrique dans une substance qui résiste à l'action de l'acide hydrochlorique. Ce cas est celui des combinaisons silicifères qu'on ne parvient à décomposer qu'en les traitant par du carbonate alcalin ou par de l'hydrate potassique, et qui contiennent les deux oxides du fer. Cependant si ces deux oxides existent dans une substance silicifère susceptible d'être décomposée par l'acide hydrochlorique, cas dans lequel se trouve par exemple l'ilvaite, voici comment on s'y prend pour en déterminer les quantités : On prend une partie de la combinaison, on l'introduit dans une bouteille susceptible d'être hermétiquement bouchée, et on l'y traite par l'acide hydrochlorique, comme il a été dit p. 79. Lorsqu'elle s'est entièrement décomposée, à l'abri du contact de l'air, et que tout s'est dissous, à l'exception de l'acide silicique mis en liberté, on ajoute à la liqueur une dissolution aqueuse de sulfide hydrique. Au bout de quelques jours, quand le liquide s'est éclairci, on réunit sur un filtre le mélange d'acide silicique et de soufre, et on le lave. Puis on le fait sécher parfaitement, et on le traite avec circonspection par l'acide nitrique fumant, ce qui convertit la totalité du soufre en acide sulfurique. On recueille l'acide silicique sur un filtre, et on précipite l'acide sulfurique de la liqueur filtrée par le moyen d'une dissolution de chlorure barytique. Il est nécessaire de traiter une seconde fois l'acide silicique par l'acide nitri-

qué fumant, afin de s'assurer qu'il est parfaitement exempt de soufre. D'après la quantité de sulfate barytique, on calcule celle de soufre qui a été précipitée, et d'après cette dernière on évalue celle de l'oxide ferrique contenu dans la combinaison qui a été réduit en oxide ferreux. La liqueur, séparée du mélange d'acide silicique et de soufre par la filtration, est ensuite traitée par le gaz chlore, afin de convertir en oxide ferrique l'oxide ferreux qu'elle tient en dissolution; puis on précipite cet oxide, et d'après son poids on calcule la quantité du fer; enfin on détermine la quantité des autres substances qui ont pu être dissoutes en même temps par l'acide hydrochlorique.

On prend une autre portion de la substance, que l'on décompose par l'acide hydrochlorique, en observant les mêmes précautions et évitant tout contact avec l'air : puis on ajoute une dissolution de chlorure sodico-aurique. Au bout de quelques jours, on réunit sur un filtre le résidu insoluble, qui se compose d'un mélange d'acide silicique et d'or, et on le lave; ensuite on le fait sécher, puis rougir, et on le pèse. Cela fait, on traite le mélange par de l'eau régale faible, qui laisse l'acide silicique sans le dissoudre. La quantité de l'or qui accompagnait l'acide silicique, et qui s'est dissous, peut être déterminée d'après la perte; on peut aussi précipiter le métal de la dissolution. D'après la quantité de cet or, on calcule celle d'oxide ferreux qui existait dans la substance qu'on a analysée.

Séparation de la zircone dans des combinaisons silicifères. — Dans la combinaison d'acide silicique et de zircone à laquelle on donne le nom de zircon ou de hyacinthe, les deux substances sont unies ensemble d'une manière tellement intime qu'on ne parvient à les séparer l'une de l'autre qu'en les traitant par l'hydrate potassique. On suit pour cela la marche qui a été tracée p. 377. La masse rougie est décomposée à la manière ordinaire par l'acide hydrochlorique; on évapore le tout jusqu'à siccité, on humecte

la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique fort; puis, après avoir ajouté de l'eau, on réunit l'acide silicique sur un filtre. Cet acide, même lorsque l'analyse a été conduite avec beaucoup de prudence, contient fréquemment des quantités assez considérables de combinaison non décomposée. Après la dessiccation, on en détermine le poids. On le met alors dans un vaisseau en platine, et on verse dessus de l'acide hydrofluorique concentré; cet acide dissout l'acide silicique, et laisse la combinaison non décomposée, dont on détermine le poids, qu'on déduit de celui de l'acide silicique. La dissolution de l'acide silicique dans l'acide hydrofluorique peut contenir aussi un peu de zircone. C'est pourquoi on y verse de l'acide sulfurique, et on évapore la liqueur jusqu'à ce que tout l'acide hydrofluo-silicique soit volatilisé. Le résidu est ensuite dissous dans de l'eau, et on précipite la zircone de la dissolution par le moyen de l'ammoniaque. On en détermine le poids, qu'on déduit aussi de celui de l'acide silicique, de sorte qu'alors on connaît la vraie quantité de ce dernier. Cette zircone provient de ce qu'après la dessiccation de la masse rougie traitée par l'acide hydrochlorique, une partie de la terre qui avait perdu son acide n'a plus été redissoute par l'acide hydrochlorique.

On prend alors la liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration, et, à l'aide de l'ammoniaque, on en précipite la zircone. Après avoir fait rougir et pesé cette dernière, on ne peut plus la dissoudre qu'avec le secours de la chaleur dans l'acide sulfurique concentré; la liqueur étendue d'eau abandonne une petite quantité d'acide silicique, qu'on réunit sur le filtre, et dont on détermine le poids, qui doit être déduit de celui de la zircone.

Si la zircone contient encore de l'oxide ferrique, on l'en débarrasse par les moyens qui ont été indiqués p. 68.

Quand on analyse la combinaison de zircone et d'acide

silicique qui porte le nom d'eudialite, et qui contient en outre de la chaux, de l'oxide ferrique, de l'oxide manganique et de la soude, dont vraisemblablement une portion s'y trouve à l'état de chlorure sodique, après avoir décomposé la substance, on sépare l'acide silicique; puis, par le moyen de l'ammoniaque, on précipite la zircone et l'oxide ferrique, on réunit rapidement le précipité sur un filtre, pour qu'il ne puisse pas s'y mêler de carbonate calcique, et, après avoir redissous ce précipité dans de l'acide hydrochlorique, on sépare la zircone et l'oxide ferrique l'un de l'autre, en suivant la marche qui a été tracée page 68. On trouve ensuite, par les méthodes connues, la quantité de la chaux et celle de la soude. Quant à la quantité de chlorure métallique, on la détermine dans une autre portion de la combinaison, qu'à cette fin on doit décomposer par le moyen de l'acide nitrique.

Séparation de l'oxide céreux et de l'yttria dans des combinaisons silicifères. — Ces deux substances paraissent se rencontrer presque toujours ensemble. A l'analyse, on les trouve, après avoir séparé l'acide silicique, dans le précipité auquel l'ammoniaque a donné naissance. Elles y sont accompagnées d'oxide ferrique, d'alumine, etc., dont on peut les débarrasser d'après les méthodes qui ont précédemment été décrites en détail.

Séparation de la thorine dans les combinaisons silicifères. — Après avoir séparé l'acide silicique à la manière ordinaire, on verse dans la liqueur hydrochlorique filtrée de l'ammoniaque, qui précipite la thorine: on réunit rapidement le précipité sur un filtre, afin qu'il ne s'y mêle pas de carbonate calcique. Le précipité produit par l'ammoniaque contient, outre la thorine, plusieurs substances encore, qui existaient dans les combinaisons silicifères, et que l'alcali volatil a précipitées. Dans une analyse quantitative, on les sépare de la thorine par les mêmes moyens

que ceux auxquels on a recours dans les analyses qualitatives, et qui ont été exposés tome I, pag. 509.

Séparation de la glucine dans des combinaisons silicifères. — Après avoir séparé l'acide silicique, on prend la liqueur hydrochlorique filtrée, et on sépare la glucine de l'alumine, qui l'y accompagne ordinairement, en suivant la marche que j'ai tracée, p. 42.

Cependant il arrive, dans la décomposition de quelques substances silicifères par le moyen du carbonate potassique, que la glucine contracte avec certains oxides métalliques des combinaisons qui résistent à l'action décomposante de l'acide hydrochlorique, et qui, après le traitement par l'acide hydrochlorique et l'eau de la masse rougie avec du carbonate alcalin, restent mêlées avec l'acide silicique. On parvient aisément à les séparer de ce dernier, comme il a été dit dans le premier volume de cet ouvrage, pag. 516, en ayant recours à la lévigation, et on peut les décomposer en les fondant avec du bisulfate potassique.

Séparation de la baryte dans des combinaisons silicifères. — On a recours à l'acide sulfurique pour précipiter la baryte de la liqueur hydrochlorique qui a été séparée de l'acide silicique par la filtration. Cependant si la substance contient en outre de la strontiane et aussi des quantités considérables de chaux, on prend de l'acide hydrofluosilicique pour opérer la précipitation. A la liqueur séparée du fluosiliciure barytique par la filtration, on ajoute de l'acide sulfurique, on l'évapore jusqu'à siccité, on détermine les quantités des sulfates strontianique et calcique, et on sépare les deux terres l'une de l'autre par les moyens que j'ai fait connaître p. 21.

XLV. TANTALE.

Détermination de l'acide tantalique. — Les combinaisons de l'acide tantalique qu'on rencontre dans la nature,

résistent à l'action de l'acide hydrochlorique, et on ne peut les décomposer qu'en les faisant rougir avec du carbonate alcalin ou de l'hydrate potassique. Il résulte de l'opération du tantalate alcalin : mais la totalité de ce sel ne reste pas sans se dissoudre quand on traite la masse calcinée par l'eau, attendu qu'il est soluble lorsque l'eau a entraîné l'excès d'alcali. Sature-t-on alors la dissolution du tantalate alcalin avec de l'acide hydrochlorique, pour précipiter l'acide tantalique, ou bien traite-t-on de suite la masse calcinée avec l'alcali par de l'eau et de l'acide hydrochlorique, il est très-difficile d'obtenir tout d'un coup la totalité de l'acide tantalique; souvent il arrive qu'on en a des portions à séparer encore d'autres substances, ce qui présente des difficultés et rend le résultat de l'analyse incertain.

C'est pourquoi Berzelius a proposé de décomposer les combinaisons de l'acide tantalique par le bisulfate potassique, ce qui procure des résultats beaucoup plus certains. On réduit la combinaison en poudre très-fine par la lévigation. Lorsque la poudre est sèche, on en pèse une certaine quantité, qu'on mêle avec six à huit fois son poids de bisulfate potassique, dans un grand creuset de platine, et on chauffe le tout sur la flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, jusqu'à ce qu'il soit à l'état de fusion rouge. Dès que la masse coule comme une dissolution limpide, et qu'on n'aperçoit plus de poudre au fond du creuset, on laisse refroidir ce dernier. Ensuite on fait bouillir la masse fondue avec une grande quantité d'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien. Tout l'acide tantalique qui s'était dissous dans le bisulfate potassique fondu reste, tandis que les bases qui se trouvaient contenues dans la combinaison sont dissoutes par l'acide sulfurique libre. On sépare l'acide tantalique de la dissolution par la filtration.

Manière de séparer l'acide tantalique des oxides mé-

talliques et des terres. — Ce moyen, le bisulfate potassique, est celui auquel on a recours pour séparer l'acide tantalique de presque toutes les substances avec lesquelles il peut être combiné. Cependant il arrive souvent, d'après Berzelius, que l'acide tantalique mis ainsi en liberté n'est pas pur, et qu'il retient encore une très-petite quantité de substances, dont la fusion avec le bisulfate potassique n'a pas pu le débarrasser. Ce sont principalement de l'oxide stannique, de l'oxide ferrique et de l'acide tungstique, dont on doit déterminer la quantité. Après avoir lavé parfaitement l'acide tantalique qui est resté sans se dissoudre, on le fait digérer avec du sulfhydrate ammonique, qui dissout l'acide tungstique et l'oxide stannique; l'oxide ferrique se convertit par là en sulfure de fer, lequel reste avec l'acide tantalique, que le réactif n'attaque point. Voici quelle est la meilleure manière d'exécuter cette opération : L'entonnoir dont on s'est servi pour recueillir l'acide tantalique sur un filtre, est mis dans une bouteille, et l'on enduit les joints de suif, afin d'interdire toute communication avec l'air extérieur. On verse alors sur l'acide tantalique du sulfhydrate ammonique, qui ne peut pas couler à travers le papier, et qui reste pendant très-long-temps en contact avec l'acide. Lorsqu'on croit que l'oxide stannique et l'acide tungstique on t été complètement convertis en sulfures métalliques et dissous, on laisse couler la liqueur. L'acide tantalique, mêlé de sulfure de fer, est lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfhydrate ammonique; ensuite, sans retirer l'acide de l'entonnoir, on verse dessus de l'acide hydrochlorique, avec lequel on le laisse en digestion pendant quelque temps, comme on a fait précédemment pour le sulfhydrate ammonique. Lorsque le sulfure de fer est dissous, on permet à la liqueur de s'écouler : on lave l'acide tantalique avec de l'eau bouillante, on le sèche, on le fait rougir et on le pèse. Pour plus de précision, il

convient, après la pesée, de traiter l'acide tantalique au chalumeau, pour s'assurer qu'il ne contient plus d'oxide stannique ni d'acide tungstique.

Berzelius a coutume de précipiter la dissolution dans le sulfhydrate ammonique par l'acide nitrique, et de traiter le précipité avec l'eau régale; il sépare ensuite par la filtration l'acide tungstique qui ne s'est point dissous, et le lave avec un peu d'eau rendue acide. L'oxide stannique est précipité de la dissolution dans l'eau régale par le moyen de l'ammoniaque. La dissolution hydrochlorique du fer est mêlée avec la liqueur qui a été séparée de l'acide tantalique impur par la filtration; le liquide contient ensuite du fer et un peu d'étain, pour la séparation desquels le gaz sulfide hydrique est le meilleur réactif auquel on puisse recourir.

Telle est la marche de l'analyse quand l'acide tantalique n'est combiné qu'avec de petites quantités de bases, comme dans le minéral appelé tantalite. On en suit une autre lorsque les bases sont en plus grande quantité, comme dans l'yttrotantalite. On fond également la combinaison avec du bisulfate potassique, et on traite la combinaison fondue avec une suffisante quantité d'eau bouillante. Cela fait, on décante la liqueur, et on fait digérer le résidu pendant long-temps avec de l'acide hydrochlorique concentré. Ensuite on réunit sur un filtre ce qui a refusé de se dissoudre, et on le lave. La dissolution hydrocholorique est mêlée avec l'autre liqueur. Ce qui ne s'est pas dissous est mis en digestion avec du sulfhydrate ammonique, et ensuite avec de l'acide hydrochlorique. La substance qui reste après ces deux opérations est l'acide tantalique. On prend la liqueur acide, on en précipite l'oxide stannique et l'acide tungstique par le gaz sulfide hydrique; on mêle les sulfures métalliques ainsi obtenus avec ceux qui ont été précipités, par le moyen d'un acide, de la disssolution dans le sulfhydrate

ammonique. En ajoutant un peu d'acide nitrique à la liqueur séparée des sulfures métalliques par la filtration, et la chauffant, ou en y faisant passer un courant de gaz chlore, on convertit l'oxide ferreux en oxide ferrique; puis on y verse de l'ammoniaque pour précipiter l'oxide ferrique, ainsi que l'yttria et l'oxide uranique, quand ces deux dernières substances y existent. Le précipité qui se produit est recueilli en toute diligence sur un filtre, et on précipite la chaux de la liqueur filtrée, par le moyen de l'oxalate ammonique. Le précipité d'oxide ferrique, d'yttria et d'oxide uranique est redissous dans de l'acide nitrique. En opérant cette dissolution, on obtient encore de faibles traces d'acide tantalique, dont on détermine la quantité. On précipite l'oxide ferrique de la dissolution à l'aide du carbonate ammoniacal; l'yttria et l'oxide uranique sont plus difficiles à séparer l'un de l'autre.

Manière de séparer l'acide tantalique de l'acide silicique. — Si l'on avait à séparer de l'acide tantalique et de l'acide silicique l'un de l'autre, on pourrait s'y prendre de la manière suivante : On ferait rougir le mélange, et on le traiterait ensuite par l'acide hydrofluorique, dans un vaisseau de platine; l'acide silicique se dissoudrait, tandis que l'acide tantalique qui a été rougi n'est point soluble dans ce réactif. Il en retient bien une certaine quantité, suivant Berzelius, mais on peut l'en dépouiller par la calcination.

XLVI. CARBONE.

Détermination du carbone. — On peut s'y prendre de plusieurs manières différentes pour arriver à la détermination quantitative du carbone. La méthode à suivre pour cela varie suivant l'état où ce dernier se trouve dans la substance. Lorsque le carbone n'est qu'en simple mélange avec une autre substance, ou que celle-ci le contient dans un état qui permette d'en opérer aisément la

combustion, il suffit quelquefois de faire rougir la substance au contact de l'air, ce qui brûle le charbon, dont on détermine ensuite la quantité d'après la perte. Cependant on ne peut avoir recours à cette méthode que quand il n'y a point d'autres substances volatiles; dans le cas contraire, il est impossible de déterminer la quantité du carbone par la perte qu'occasione la calcination. On a essayé de chauffer ces sortes de substances dans une petite cornue, à l'abri du contact de l'air, afin de dissiper les principes volatils, dont on déterminait la quantité d'après la diminution du poids; on faisait ensuite rougir la substance à l'air, pour brûler aussi le charbon, dont une seconde diminution du poids ferait connaître la quantité. Cependant cette méthode donne des résultats qui ne sont point exacts, et qui même, dans beaucoup de cas, n'approchent point de la vérité, parce que très-souvent les principes constituans volatils forment avec le carbone des combinaisons qui sont également volatiles.

Pour déterminer la quantité du carbone dans une substance, surtout lorsque celle-ci contient encore des principes volatils, on procède ordinairement de la manière suivante : On convertit le carbone en acide carbonique, et on détermine le volume de cet acide, ou bien on le fait passer à travers de l'eau de chaux ou de baryte, afin de calculer la quantité de carbone d'après le poids des carbonates terreux. Pour convertir le carbone en acide carbonique, on a recours à des méthodes qui varient suivant que ce corps est plus ou moins intimement combiné avec d'autres substances, et suivant aussi la nature de celles-ci.

La meilleure méthode d'oxider le carbone dans une substance qui en contient, est celle que Gay-Lussac a fait connaître le premier : On prend une certaine quantité de cette substance, on la pèse et on la fait rougir, dans un appareil convenable, avec un grand excès d'oxide cui-

vrique : le charbon réduit l'oxide, tandis que lui-même, si ce dernier est assez abondant, se transforme en acide carbonique. Lorsque la substance sur laquelle on opère contient encore certains principes constituans susceptibles de réduire l'oxide cuivrique, on obtient ordinairement d'autres produits volatils en même temps que l'acide carbonique. Comme les corps renfermant du carbone dont l'oxide cuivrique peut déterminer la décomposition, contiennent presque toujours aussi de l'hydrogène, dont la présence est cause que, pendant la combustion avec l'oxide cuivrique, il se produit, non-seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'eau, la description de l'appareil convenable pour exécuter cette opération et celle des précautions qu'on doit observer, seront données en détail dans le cinquante-troisième chapitre, qui traitera de la détermination quantitative de l'hydrogène et de ses combinaisons.

Il est certains cas dans lesquels, au lieu d'oxide cuivrique, on peut employer le gaz oxigène, ou le chlorate potassique, et parfois même le nitrate potassique. Le carbone se trouve transformé par là en acide carbonique. Lorsqu'on a recours au chlorate potassique, on se sert la plupart du temps d'un appareil semblable à celui qui est usité dans la méthode par l'oxide cuivrique. On se sert fréquemment du nitrate potassique, dans le cas surtout où il s'agit d'analyser quantitativement des mélanges de charbon avec d'autres substances combustibles, qui ont été préparés pour les besoins des arts. En pareille circonstance, on détermine ordinairement la quantité des acides qui se produisent par l'oxidation des autres substances, et qui se combinent avec la potasse du nitrate potassique ; on trouve alors, par la perte, la somme totale de l'acide carbonique ou du charbon. Cependant on peut aussi déterminer la quantité de l'acide carbonique qui a été produit ; une portion de cet acide s'unit avec la po-

tasse, pour donner naissance à du carbonate potassique, tandis qu'une autre se dégage à l'état de liberté.

Lorsque le carbone est combiné avec des substances susceptibles d'être dissoutes par des acides qui n'exercent pas d'action oxidante, comme l'acide hydrochlorique, on l'obtient sous la forme d'un résidu insoluble en traitant les substances par ces réactifs. On réunit le résidu sur un filtre pesé, on le lave, et après l'avoir parfaitement desséché, on en détermine le poids. Cependant il est difficile de peser avec beaucoup d'exactitude une quantité considérable de charbon en poudre; mais la pesée s'exécute fort bien pour de petites quantités. Après qu'elle est terminée, il ne faut jamais négliger de brûler le charbon à l'air, pour voir s'il ne laissera pas encore des substances étrangères, sous la forme d'une cendre, dont on détermine le poids, qu'on déduit du sien. Cependant, si les substances combinées avec le carbone se dissolvent dans l'acide hydrochlorique étendu, en donnant lieu à la décomposition de l'eau et à un dégagement de gaz hydrogène, cette méthode ne saurait être employée, parce que le gaz hydrogène mis en liberté forme, avec le carbone, des combinaisons qui sont volatiles.

Séparation du carbone dans des combinaisons silicifères. — Il est rare que le charbon existe en quantité considérable dans des combinaisons silicifères. Le pyrorthite est la seule des combinaisons silicifères naturelles, analysées jusqu'à ce jour, qui soit dans ce cas. En l'analysant, Berzelius a déterminé la quantité du carbone d'après la perte qu'une quantité pesée du minéral éprouvait par la calcination à l'air. Mais comme le pyrorthite contient en outre de l'eau, il faudrait en prendre une autre quantité pesée, la faire rougir dans une cornue, à l'abri du contact de l'air, et déterminer, d'après la perte, la quantité de l'eau et d'autres substances volatiles.

Lorsqu'il n'y a, dans les combinaisons silicifères, que

de très-petites quantités de substances contenant du carbone, ce qui est ordinairement le cas de celles dans lesquelles on trouve beaucoup de magnésie, il est difficile de déterminer ces substances de manière à obtenir un résultat certain.

Manière de séparer le carbone du phosphore. — Le phosphore ne forme, avec le carbone, aucune combinaison qui ait été analysée excactement. Si ce corps contenait du carbone, on pourrait l'en séparer en faisant rougir le mélange à l'abri du contact de l'air.

Manière de séparer le carbone du soufre. — Berzelius et Marcet ont analysé la combinaison du soufre avec le carbone, en faisant passer les vapeurs du sulfide carbonique sur de l'oxide ferrique chauffé au rouge. Il se forma du sulfure de fer et du gaz acide carbonique, qui fut recueilli sur la cuve à mercure; mais il se produisit aussi en même temps un peu de gaz acide sulfureux, qui fut obtenu mêlé avec le gaz acide carbonique. L'oxide ferrique avait été mis dans un tube de verre, qui fut tenu rouge pendant toute la durée de l'opération; les vapeurs du sulfide carbonide furent conduites dessus d'une manière extrêmement lente et uniforme. Voici le procédé qu'on mit en usage pour cela : on introduisit le sulfide carboniqne dans une petite cornue, et l'on l'y pesa; puis on joignit hermétiquement la cornue avec la partie du tube de verre qui n'était point rouge. On chauffa alors la cornue par le moyen d'une lampe placée à côté et non point au dessous; la chaleur rayonnante de la flamme produisit une chaleur suffisante, de sorte qu'à peu près toutes les minutes une seule bulle de gaz montait dans la cloche, sur le mercure. La cornue était garantie par un écran de la chaleur rayonnante du fourneau dans lequel on faisait rougir le tube de verre avec l'oxide ferrique. L'opération terminée, l'oxide ferrique, converti pour la plus grande partie en sulfure de fer, fut soigneusement

traité par de l'eau régale, et l'on détermina la quantité d'acide sulfurique produit et de soufre mis en liberté. Quant aux gaz qui avaient été recueillis dans la cloche, sur le mercure, on s'y prit de la manière suivante pour les séparer les uns des autres : On remplit une petite éprouvette d'une quantité pesée de suroxide plombique, et on l'entoura d'un morceau de peau de gant; puis on la fixa à l'extrémité d'un fil de fer mince et rougi, et on l'introduisit dans la cloche, à travers le mercure. L'acide sulfureux s'oxida aux dépens du suroxide, et forma du sulfate plombique. Au bout de douze heures, on introduisit de la même manière une seconde éprouvette pleine d'hydrate potassique, afin d'absorber le gaz acide carbonique. Lorsque toute absorption cessa, et qu'il n'y eut plus dans la cloche que l'air atmosphérique qui se trouvait dans l'appareil avant l'expérience, on pesa les éprouvettes, et, par l'augmentation de leur poids, on trouva les quantités de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique; il fut facile ensuite de déterminer la composition du sulfide carbonique.

Lorsqu'au contraire on n'a qu'un simple mélange de soufre et de carbone à analyser quantitativement, la meilleure méthode consiste à en prendre une certaine quantité, à la peser et à la chauffer lentement, à l'abri du contact de l'air ; le soufre se volatilise, tandis que le charbon reste : on détermine le poids de ce dernier. Pour éviter complètement l'accès de l'air, on chauffe le mélange dans un gaz qui ne puisse exercer aucune action sur le carbone. Le gaz hydrogène est celui qui convient le mieux pour cela. L'opération s'exécute dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 3. On met le mélange dans la boule de verre *g*, que l'on pèse ensuite, et, avec la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, on chasse complètement du tube de verre le soufre qui se volatilise. Après le refroidissement total, on pèse

de nouveau le boule g, ce qui fait connaître la quantité du carbone.

Si l'on veut déterminer la quantité du soufre, non par la perte, mais d'une manière immédiate, on convertit ce corps en acide sulfurique, qu'on précipite ensuite par une dissolution d'un sel barytique. La méthode la plus commode, suivant Gay-Lussac, pour oxider le soufre d'un mélange de ce corps et de charbon, consiste à prendre une certaine quantité du mélange, à la peser, à la mêler exactement avec du carbonate potassique, puis avec du nitrate potassique et du chlorure sodique, et à mettre le feu au tout. On peut se servir pour cela d'un creuset de platine, que le mélange n'attaque point. La masse brûle très-tranquillement, et devient blanche. On dissout le résidu dans de l'eau, on acidifie la dissolution avec ménagement, en y versant de l'acide hydrochlorique, et on y ajoute une dissolution de chlorure barytique. La quantité du soufre est calculée ensuite d'après celle de sulfate barytique qui se produit. L'addition du carbonate potassique est nécessaire pour empêcher qu'il ne se volatilise du soufre : celle du chlorure sodique a pour but de rendre la combustion moins vive. Les proportions à employer sont, pour une partie du mélange de soufre et de charbon, quatre parties de carbonate potassique, sept à huit de nitrate potassique, et seize de chlorure sodique.

Il est très-facile de déterminer ainsi la composition quantitative de la poudre à canon. On trouve la quantité du nitre en traitant une quantité pesée de cette poudre par l'eau, et en évaporant jusqu'à siccité la liqueur séparée par la filtration du mélange de charbon et de soufre. Pour déterminer ensuite la quantité du charbon, on fait sécher avec soin le résidu insoluble, et on le pèse sur un filtre pesé lui-même; ensuite on en prend une quantité dont le poids soit bien déterminé, et on procède à son égard exactement comme il vient d'être dit. On mêle une

autre portion de poudre à canon avec une égale quantité de carbonate potassique, une égale quantité de nitrate potassique, et une quantité quadruple de chlorure sodique, et on agit de la manière qui a été décrite plus haut.

Manière de séparer le carbone des métaux et surtout du fer. — L'analyse des combinaisons du carbone avec les métaux présente souvent les plus grandes difficultés. Nous ne connaissons qu'un très-petit nombre de ces combinaisons. Les plus importantes sont incontestablement celles du carbone avec le fer, dont la connaissance peut souvent être d'un très-grand interêt sous le rapport technologique. En traitant les fers carburés par des acides étendus qui n'exercent pas d'action oxidante, comme l'acide hydrochlorique, on obtient un volume moindre de gaz hydrogène que quand on traite une égale quantité de fer pur par les acides; dans le premier cas, une partie du carbone s'unit avec de l'hydrogène, d'où résulte une huile volatile; et, après la dissolution du fer, le résidu ne contient pas, à beaucoup près, la totalité du charbon. On pourrait bien trouver la quantité de ce dernier par la perte, en traitant la dissolution hydrochlorique du fer carburé par l'acide nitrique, afin de convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique, et calculant la quantité de fer d'après celle d'oxide ferrique qu'on obtiendrait. Si, dans ce cas, la dissolution de l'oxide ferrique ou le résidu non dissous par l'acide contenait encore de petites quantités d'oxide manganeux, de magnésie, d'acide sulfurique, d'acide phosphorique ou d'acide silicique, ces substances pourraient être déterminées quantitativement, soit dans la liqueur, soit dans le résidu rougi à l'air, au moyen des méthodes qui ont été exposées précédemment. Elles existent dans le fer carburé à l'état de manganèse, de magnésium, de soufre, de phosphore et de silicium.

Mais comme la quantité de carbone est ordinaire-

ment très-faible dans le fer, on n'arriverait qu'à des résultats fort incertains si l'on avait recours à cette méthode pour la déterminer. C'est pourquoi il en a été proposé plusieurs ayant pour but de faire trouver immédiatement la quantité de carbone. La plus convenable est celle de Berzelius, d'après laquelle on procède de la manière suivante : On fond du chlorure argentique en un gâteau, qu'on introduit dans un vase contenant de l'eau, qu'une plaque de verre garantit du contact de l'air; on pose ensuite le morceau de fer carburé qu'on veut soumettre à l'analyse sur le chlorure argentique. Le chlorure est réduit par le fer, qui se convertit en chlorure ferreux et se dissout; le charbon reste sur le gâteau d'argent réduit en partie; on peut aisément le séparer, et le réunir sur un filtre pesé. L'opération dure long-temps, lorsque le morceau de fer est gros. Il faut employer le chlorure d'argent en excès, c'est-à-dire en mettre plus de cinq parties et un tiers pour une partie de fer. On doit éviter le contact de l'air atmosphérique, parce qu'il pourrait séparer de la dissolution du chlorure ferreux de l'hydrate ferrique qui se mêlerait avec le charbon. Cet inconvénient n'est pas à craindre quand on ajoute à l'eau quelques gouttes d'acide hydrochlorique, qui ont en outre l'avantage de faire marcher l'opération avec plus de rapidité; cependant il faut toujours veiller à ce que l'acide qu'on ajoute soit en trop petite quantité pour pouvoir exercer une action dissolvante sur le fer.

Cette méthode peut être appliquée à d'autres métaux que le fer, pourvu qu'ils soient capables de réduire l'argent du chlorure argentique; elle permet de reconnaître les substances étrangères qui peuvent être mêlées avec eux, et de déterminer aisément les quantités de ces substances.

Une autre méthode de Berzelius consiste à traiter une quantité pesée de fer carburé par du chlore gazeux sec,

dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 2. On chauffe le fer jusqu'au rouge, et l'on cherche à sublimer le chlorure ferrique qui se forme; il reste le charbon, dont on peut déterminer le poids. Ici l'on doit éviter que le gaz chlore qui passe sur le fer rouge soit accompagné d'un peu de gaz oxigène et d'air atmosphérique, parce qu'il pourrait arriver alors que du carbone se volatilisât à l'état de gaz oxide ou de gaz acide carbonique.

Cependant comme il est souvent difficile d'avoir du gaz chlore parfaitement pur, il y aurait peut-être un grand avantage à se servir du brome. Il faudrait alors prendre une quantité quelconque du fer carburé qu'on veut examiner, la peser, la mettre dans un vase, verser de l'eau dessus et ajouter du brome. Il se produirait du bromure ferrique, et le charbon resterait; on le séparerait de la liqueur par la filtration, et on le ferait sécher sur un filtre pesé. Mais il serait nécessaire, en pareil cas, de pulvériser le fer, ou du moins de le casser en petits morceaux.

On pourrait aussi substituer l'iode au chlore et au brome, en observant à son égard les mêmes précautions que par rapport au brome.

Berzelius a encore proposé une autre méthode, qui consiste à chauffer le fer carburé jusqu'au rouge, en faisant passer lentement dessus un courant de gaz oxigène. Le fer se transforme en oxide ferroso-ferrique, et le charbon en gaz acide carbonique, qu'on reçoit dans de l'eau de chaux ou de baryte jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble plus. On calcule ensuite la quantité du carbone d'après celle qu'on a obtenue de carbonate terreux.

Toutes les fois qu'on veut déterminer la quantité du carbone dans le fer, il est indispensable de savoir à quel état il s'y trouve. Dans les fontes grises, suivant Karsten, une partie du carbone est combinée chimiquement avec le fer, à l'état de carbure de fer, tandis qu'une autre n'y

est que mélangée à l'état de charbon pur et cristallin, de graphite. On regardait autrefois le graphite comme une combinaison chimique d'une petite quantité de fer avec beaucoup de charbon ; mais on sait maintenant, d'après Karsten, que ce minéral est du charbon pur. Karsten indique la méthode suivante pour déterminer la quantité du graphite dans une fonte : On prend un peu de cette dernière, on la pèse, et on la dissout dans de l'acide nitrique auquel on a ajouté un peu d'acide hydrochlorique ; le résidu contient le charbon cristallin (graphite) et une combinaison extractiforme de charbon qui provient du charbon du carbure de fer ; on y trouve en outre de l'acide silicique et quelques oxides dont les métaux étaient combinés avec le fer. On verse sur le résidu une dissolution de potasse pure, qui dissout la combinaison extractiforme, ainsi que l'acide silicique, s'il y en a, et n'attaque point le graphite. Après avoir lavé ce dernier, on peut encore le traiter par l'acide hydrochlorique, afin de le purifier complètement ; puis on le lave, on le fait sécher, et on le pèse. Si maintenant, à l'aide du chlorure argentique, on a déterminé la quantité totale du charbon dans une autre portion de fonte, il ne reste plus qu'à en soustraire celle du graphite, pour savoir combien de carbone était combiné avec le fer à l'état de carbure. Cependant il ne faut pas perdre de vue que le charbon mis à nu par le chlorure argentique peut contenir encore de l'acide silicique et autres substances, dont on doit déterminer la quantité, pour la défalquer du poids du charbon.

Comme les substances autres que le charbon sont en plus petite quantité encore que ce dernier, dans les fers carburés, et qu'il peut souvent être important de savoir exactement à combien elles s'élèvent, il est bon d'exécuter une analyse à part pour arriver à la détermination de chacune d'elles.

La quantité de soufre est si peu considérable, d'après Karsten, même dans les fers les plus cassans, qu'après

avoir oxidé ceux-ci au moyen de l'eau régale, on ne peut pas l'apprécier avec certitude à l'aide des dissolutions des sels barytiques. Le mieux est donc, quand on veut la déterminer, de dissoudre le fer dans de l'acide hydrochlorique et de volatiliser tout le soufre qu'il peut contenir sous la forme de gaz sulfide hydrique. On prend pour cette analyse cinq grammes de fer réduit en petits morceaux de la grosseur d'un grain de millet; on dissout le métal avec lenteur et sans le concours de la chaleur, dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 4. Les flacons contiennent une dissolution métallique, et de préférence à toute autre une dissolution de chlorure cuivrique. Lorsque le gaz sulfide hydrique se dégage avec beaucoup de lenteur, sa décomposition est déjà complète dans le premier flacon, de sorte qu'il n'y a pas besoin d'en mettre plus de deux. Les fontes exigent dix à quatorze jours, les aciers huit à dix, et les fers en barre trois à quatre pour se dissoudre complètement. Afin de faire absorber par la dissolution métallique le gaz sulfide hydrique qui reste encore dans la bouteille de dégagement après que la dissolution est achevée, on le chasse au moyen du gaz acide carbonique, en suivant pour cela la marche qui a été tracée p. 293.

Pour déterminer combien le fer carburé contient de phosphore, on en dissout une nouvelle quantité dans de l'acide nitrique, avec le concours de la chaleur; le phosphore se convertit par là en acide phosphorique. On peut, au lieu d'acide nitrique, prendre de l'eau régale pour dissoudre le fer; mais ce réactif convient moins que l'autre. Trois grammes de fer sont une quantité suffisante pour l'analyse. On évapore la dissolution jusqu'à siccité, dans une capsule de porcelaine, et on l'y chauffe aussi fortement que possible. On mêle ensuite la masse sèche, dans un creuset de platine, avec trois à quatre fois son poids de carbonate potassique, et on fait rougir le tout.

Après le refroidissement, la masse est traitée avec de l'eau : ce liquide dissout du phosphate potassique et l'excès de carbonate potassique qui a été employé; il reste l'oxide ferrique, qu'on réunit sur un filtre. Si le fer qui a été soumis à l'analyse contient du soufre, celui-ci se trouve aussi à l'état de sulfate alcalin, dans la liqueur séparée de l'oxide ferrique par la filtration. Quand il y a du manganèse, on trouve aussi du manganate potassique dans la dissolution; mais ce sel se décompose par l'effet d'une digestion prolongée, et il résulte de là des flocons bruns d'oxide manganique. On sursature avec ménagement la liqueur filtrée en y versant de l'acide nitrique, et on peut ensuite l'évaporer jusqu'à siccité, pour séparer l'acide silicique dissous, si le fer contenait du silicium. On humecte la masse sèche avec de l'acide nitrique, et, au bout de quelque temps on verse dessus de l'eau, qui laisse l'acide silicique sans le dissoudre. On ajoute à la dissolution de l'ammoniaque qui, dans le cas où fer aurait contenu de l'aluminium, précipite du sous-phosphate aluminique. On acidifie ensuite très-légèrement la liqueur alcaline, en y versant de l'acide acétique, et on en précipite l'acide phosporique, par le moyen d'une dissolution d'acétate plombique. Le phosphate plombique ainsi produit est traité comme il a été dit p. 331. Il ne faut pas perdre de vue que, dans le cas où le fer soumis à l'analyse contiendrait du soufre, du sulfate plombique peut se précipiter avec le phosphate plombique. Mais comme, en pareille circonstance, la quantité du soufre a déjà été déterminée par une autre expérience, on parvient sans peine à calculer combien il se précipite alors de sulfate plombique, et on en défalque la quantité de celle qu'on a obtenue de phosphate plombique. Ainsi donc, en déterminant la quantité de l'oxide plombique, on sait combien il y avait de cet oxide combiné avec l'acide sulfurique, et combien avec l'acide phosphorique.

Cette méthode de trouver la petite quantité de phosphore dans le fer, ou plutôt d'acide phosphorique dans la dissolution nitrique, mérite la préférence sur celle qui consiste à sursaturer la dissolution avec de l'ammoniaque, et à séparer l'acide phosphorique par le sulfhydrate ammonique : en suivant cette dernière marche, on peut fort aisément ne pas apercevoir une très-petite quantité d'acide phosphorique, lorsqu'on n'a pas fait digérer le tout avec le sulfhydrate ammonique pendant un laps de temps suffisant.

Si le fer carburé soumis à l'analyse contient du chrome, la quantité de ce dernier peut être déterminée de la même manière que celle du phosphore. Par la calcination avec du carbonate potassique, il se produit du chromate potassique qui, comme le phosphate potassique, se dissout dans l'eau. La marche à suivre est du reste la même; on obtient du chromate plombique, et, quand il y a en même temps du phosphore, du phosphate plombique, auquel le chromate donne une teinte jaunâtre. Après la pesée, on traite le précipité par l'acide hydrochlorique et l'alcool; de l'oxide chromique se dissout, et l'on obtient un résidu insoluble de phosphate et de chlorure plombiques; après avoir recueilli ceux-ci sur un filtre, on précipite l'oxide chromique de la liqueur filtrée, en y versant de l'ammoniaque, après l'avoir chauffée, pour volatiliser l'alcool.

Le silicium que contenait le fer doit être cherché, à l'état d'acide silicique, tant dans le résidu insoluble que dans la dissolution acide elle-même.

Le titane qui, s'il y en avait, ne saurait jamais être qu'en quantité extrêmement faible, parce que ce métal paraît ne pas s'allier avec le fer, ne pourrait être séparé d'une autre manière qu'en traitant la dissolution nitrique ainsi qu'il a été dit p. 208.

Enfin, pour déterminer la quantité du manganèse dans les fers, on traite la dissolution du métal comme il a été

dit p. 65. En présence d'une proportion tellement prépondérante d'oxide ferrique dans la liqueur, il n'est pas difficile de déterminer une quantité même faible de manganèse.

Détermination de l'oxide carbonique. — Il est rare qu'on ait à déterminer l'oxide carbonique. Pour arriver à sa détermination quantitative, on le convertit, par la détonation avec du gaz oxigène, en gaz acide carbonique, d'après le volume ou le poids duquel on calcule celui du gaz oxide carbonique. On prend une suffisante quantité de ce dernier gaz, on en détermine exactement le volume, sur la cuve à mercure, dans un tube gradué où l'on puisse opérer une détonation par le moyen de l'étincelle électrique; on y ajoute un peu plus de la moitié de son volume de gaz oxigène, et on fait passer une étincelle électrique à travers le mélange. Si le gaz oxide carbonique était bien pur, un volume de ce gaz en donne un de gaz acide carbonique. Par conséquent, si, à un volume de gaz oxide carbonique, on a ajouté exactement un demi-volume de gaz oxigène, il doit y avoir un volume de gaz après la détonation. Mais, afin de connaître avec plus de précision la quantité du gaz acide carbonique qui s'est produit, on commence par déterminer le volume du gaz après la détonation, puis on y introduit, à travers le mercure, un petit bâton d'hydrate potassique, très-faiblement humide, qu'on a fixé au bout d'un fil de fer mince, par exemple d'une corde de clavecin rougie au feu. Le gaz acide carbonique est absorbé par la potasse; à mesure que le mercure s'élève dans le tube, par l'effet de cette absorption, on remonte le fil de fer, afin que la potasse se trouve toujours au dessus du métal. Lorsqu'il ne se fait plus d'absorption, on retire l'alcali, avec le fil de fer, et on détermine exactement le volume du gaz restant. De cette manière, on trouve rigoureusement le volume du gaz acide carbonique, ce qui permet de déterminer

sans peine la quantité du gaz oxide carbonique. Le gaz restant consiste, lorsque le gaz oxide carbonique analysé était pur, en gaz oxigène, qui doit toujours être mis en excès. Quant aux précautions qu'il faut observer dans cette expérience, elles sont les mêmes que celles auxquelles on doit s'astreindre en général dans la détermination quantitative des gaz, et qui seront exposées fort au long dans le cinquante-troisième chapitre, où je traiterai de l'analyse du plus grand nombre des gaz.

Détermination de l'acide oxalique. — La meilleure manière de déterminer quantitativement le second degré d'oxidation du carbone, ou l'acide oxalique, consiste à le précipiter sous la forme d'oxalate calcique, par le moyen d'une dissolution calcique. En conséquence, lorsque l'acide oxalique est dissous dans une liqueur, on sature aussi exactement que possible la dissolution avec de l'ammoniaque, et on l'étend d'eau. Ensuite on y ajoute la dissolution d'un sel calcique neutre; dans la plupart des cas, celle du chlorure calcique mérite la préférence; on lave le précipité d'oxalate calcique qui résulte de là. On pourrait bien, d'après son poids, calculer celui de l'acide oxalique; mais comme il est nécessaire de chasser complètement l'eau de l'oxalate calcique par la dessiccation, le mieux est de faire rougir ce sel, pour le convertir en carbonate calcique, d'après le poids duquel on détermine celui de l'acide oxalique. La conversion de l'oxalate calcique en carbonate calcique s'exécute comme il a été dit p. 16 et 17. Il faut avoir soin, quand on précipite l'oxalate calcique, que la liqueur ne contienne pas d'ammoniaque libre, parce qu'autrement, au bout de quelque temps d'exposition à l'air libre, indépendamment de l'oxalate calcique, il se précipiterait aussi du carbonate calcique.

La détermination de l'acide oxalique dans les oxalates que l'eau peut dissoudre s'exécute de la même manière. Lorsqu'on a un oxalate neutre à examiner, on se borne à

le dissoudre dans de l'eau, et à le précipiter par la dissolution d'un sel calcique neutre. S'il s'agit d'un suroxalate, on commence par en saturer exactement la dissolution avec de l'ammoniaque.

Comme les oxalates potassique et sodique neutres se convertissent, par la calcination, en carbonates alcalins neutres, il est très-facile de connaître combien ils contiennent d'acide oxalique. Il suffit d'en peser une certaine quantité, de la faire rougir, et de déterminer la quantité du carbonate alcalin qui se produit; on calcule ensuite sans peine celle de l'acide oxalique et de l'eau de cristallisation.

Quand on opère sur des oxalates insolubles dans l'eau, il faut s'y prendre autrement pour arriver à la détermination de l'acide oxalique. Si les sels ne contiennent point d'eau, on en fait rougir une quantité pesée, à l'abri du contact de l'air; dans la plupart des cas, il ne reste que la base seule, dont on détermine le poids. La perte indique la quantité de l'acide oxalique. Beaucoup d'oxalates métalliques se réduisent complètement lorsqu'on les calcine à l'abri du contact de l'air.

Cependant, si l'oxalate contient de l'eau, et qu'on veuille déterminer immédiatement la quantité de l'acide oxalique, on peut, dans la plupart des cas, décomposer le sel en le faisant bouillir pendant un laps de temps suffisant avec une dissolution de carbonate potassique. Lorsque la base forme une combinaison insoluble avec l'acide carbonique, cette combinaison reste sans se dissoudre, tandis que l'acide oxalique s'unit à la potasse et se dissout. On sature exactement la dissolution avec de l'acide hydrochlorique, et on précipite l'acide oxalique par le moyen de la dissolution d'un sel calcique neutre.

Détermination de l'acide carbonique. — L'occasion de déterminer le troisième degré d'oxidation du carbone, l'acide carbonique, se présente très-souvent. On s'y prend

pour cela de la manière suivante : Lorsque l'acide carbonique est à l'état de gaz, et qu'on veut en déterminer la quantité, on commence par mesurer exactement le volume de ce gaz dans un tube de verre gradué, sur du mercure; puis on introduit dans le tube, à travers le mercure, un petit bâton d'hydrate potassique légèrement humide, et fixé au bout d'un fil de fer rougi au feu. L'acide carbonique est absorbé par la potasse; dès qu'il ne se fait plus d'absorption, on retire le fil de fer et la potasse du tube, et on détermine rigoureusement le volume du gaz qui n'a point été absorbé, ce qui donne celui du gaz acide carbonique.

Si le gaz acide carbonique se trouve dans une grande cloche de verre non graduée, sur du mercure, on met un peu d'hydrate potassique dans une petite éprouvette, on l'entoure d'un morceau de peau de gant, et après l'avoir exactement pesée, on l'introduit dans la cloche, à travers le mercure, par le moyen d'un fil de fer rougi au feu. L'acide carbonique est lentement absorbé; lorsque toute absorption a cessé, on retire l'éprouvette, avec le fil de fer, de la cloche, on la nettoie des globules mercuriels qui peuvent y adhérer, et on la pèse. L'augmentation du poids indique combien il a été absorbé d'acide carbonique.

On conçoit aisément que, pour mettre cette méthode en usage, il faut que le gaz acide carbonique ne soit pas mêlé avec des gaz susceptibles d'être absorbés aussi par l'hydrate potassique.

Quand l'acide carbonique est contenu dans des substances solides, la méthode à employer pour en obtenir la détermination quantitative varie ordinairement selon qu'il est facile ou non de le séparer, par la calcination, des bases avec lesquelles il se trouve combiné. La plupart des carbonates perdent la totalité de leur acide carbonique quand on les fait rougir sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. Aussi est-il facile de détermi-

ner très-exactement la quantité d'acide carbonique qu'ils contiennent, d'après la perte que la calcination leur fait éprouver, pourvu que d'autres substances volatiles ne s'y trouvent pas avec cet acide. On peut avoir recours à cette méthode pour tous les carbonates métalliques proprement dits, de même aussi que pour le carbonate magnésique; l'oxide métallique ou la magnésie reste à l'état de pureté. Quand l'oxide est très-facilement réductible, comme par exemple l'oxide plombique, l'oxide cadmique, etc., on exécute la calcination dans un petit creuset en porcelaine taré; si le cas contraire a lieu, on prend pour cela un creuset de platine.

Quelques carbonates, qui perdent bien leur acide carbonique par la calcination à l'air, mais dont les bases passent à un degré plus élevé d'oxidation pendant le cours de l'opération, comme, par exemple, les carbonates ferreux, manganeux et cobaltique, doivent être analysés d'une autre manière. On peut les faire rougir dans l'atmosphère d'un gaz qui ne permette pas à l'oxide de s'oxider davantage. Parmi les gaz qu'on peut aisément se procurer, il n'y a que le nitrogène et l'acide carbonique qui conviennent à cet usage; les autres exerçant une action sur les oxides, qu'ils réduisent, ou avec lesquels ils forment d'autres combinaisons. Comme il faut beaucoup d'appareil pour faire passer un courant de gaz nitrogène sur la combinaison pesée, pendant qu'on la tient rouge, on se sert d'une atmosphère de gaz acide carbonique, quoique l'acide carbonique abandonne plus difficilement ses combinaisons dans une semblable atmosphère que dans celle de tout autre gaz.

On emploie pour cette opération un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 3. La substance que l'on veut analyser est pesée dans la boule de verre *g*, qu'on met en communication avec une bouteille à dégagement. Un mélange de craie et d'acide nitrique étendu, ou aussi

d'acide sulfurique étendu, que contient cette bouteille, fournit un courant de gaz acide carbonique, qu'on dessèche en lui faisant traverser un tube plein de chlorure calcique. Lorsque l'appareil entier est rempli de gaz acide carbonique, on fait peu à peu rougir la boule au moyen d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, et on la tient rouge durant un laps de temps assez long. Pendant le refroidissement, on continue à entretenir le courant de gaz, et après, on pèse la combinaison, dans la boule de verre. La perte de poids qui résulte de la calcination, indique combien il y avait d'acide carbonique dans la substance sur laquelle on a opéré. Il est nécessaire, après la pesée, de remettre la boule en communication avec l'appareil, et de la faire rougir encore une fois, afin de voir si tout l'acide carbonique en a été réellement chassé, ou si elle diminuera encore de poids. Enfin, il faut verser sur la combinaison calcinée un peu d'eau, puis de l'acide hydrochlorique, pour s'assurer qu'il ne se produit plus ainsi aucun dégagement de gaz acide carbonique.

Walmstedt s'est le premier servi de cette méthode. On procède de la même manière quand les oxides qui ont été désignés plus haut sont accompagnés d'autres bases encore, ce qui arrive presque toujours, car il est rare qu'on les trouve seuls combinés avec de l'acide carbonique. Le seul cas où l'on ne doive pas employer cette méthode, est celui où du carbonate calcique entre aussi dans la combinaison qu'on veut analyser, parce qu'il s'en faut de beaucoup que la calcination avec la flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air dépouille complètement ce sel de son acide carbonique.

Lorsqu'un carbonate qui perd aisément son acide par la calcination contient en outre de l'eau, il faut nécessairement déterminer la quantité de cette dernière. A cette fin, on fait rougir la combinaison dans une petite cornue, pesée d'abord à vide; puis, après qu'on y a introduit le sel,

on recueille l'eau qui se dégage, et on la pèse. En déduisant le poids de cette eau de la perte totale que le carbonate a éprouvée par le fait de la calcination, on trouve combien cette dernière contient d'acide carbonique.

La meilleure manière de procéder pour cela est la suivante : On prend un tube de verre fort, et on le souffle en boule à une de ses extrémités, de manière à produire un petit matras semblable à celui que représente la pl. II, fig. 6. Après avoir déterminé le poids de ce matras, on y introduit la quantité de combinaison qu'on se propose d'analyser. On pèse le tout, et l'on connaît ainsi quelle est la quantité de carbonate sur laquelle on va opérer. Alors on effile le corps du matras, à environ un demi-pouce de la boule, et on le recourbe, de manière à lui donner la forme d'une petite cornue *a* (pl. II, fig. 7). On pèse de nouveau le vase, et, au moyen d'un tube en caoutchouc, on le fait communiquer avec un petit récipient *b*, dont la pointe pénètre dans un petit tube de verre *c* plein de chlorure calcique. Le récipient *b* et le tube *c* sont pesés, avec le tube de caoutchouc, avant l'expérience. L'appareil étant monté, on chauffe long-temps la boule *a*, au moyen d'une lampe à esprit-de-vin. La plus grande partie de l'eau qui se dégage se réunit dans le récipient *b*; une partie va plus loin cependant, sous la forme de vapeur, et est absorbée complètement par le chlorure calcique du tube *c*. Quand la boule *a* n'est point de verre très-fort, elle ne peut pas supporter la chaleur nécessaire pour que l'acide carbonique se dégage complètement. Après le refroidissement, on coupe l'extrémité de la cornue au point *d*, parce qu'une goutte d'eau reste adhérente au bout de la partie effilée, et l'on pèse ensemble ce bout, le récipient *b* et le tube *c*. Cependant on attend pour cela que le gaz acide carbonique, qui est plus pesant que l'air atmosphérique, ait fait place à ce dernier. Ensuite on sèche le bout de tube, et on le pèse seul. L'augmentation de poids qu'ont acquis

le récipient *b* et le tube *c*, consiste, déduction faite de poids du bout du tube, en eau. On pèse alors la cornue *a*, et on ajoute à son poids celui du bout du tube. Ce qu'elle a perdu en poids indique la quantité de l'eau et de l'acide carbonique pris collectivement. Or, comme on connaît la quantité de l'eau, il est facile d'en déduire celle de l'acide carbonique.

Comme un carbonate, dans la composition duquel il entre de l'eau, abandonne plus facilement la totalité de cette dernière que celle de son acide carbonique, par l'effet d'une chaleur qui n'est pas fort élevée, et que souvent une chaleur très-forte ne parvient pas à expulser complètement l'acide carbonique, il vaut mieux n'employer la méthode dont la description vient d'être donnée que pour déterminer la quantité de l'eau seule. Afin d'obtenir ensuite celle de l'eau et de l'acide carbonique pris ensemble, on pèse une certaine quantité de la combinaison, et on la fait rougir dans un creuset de platine. On peut aussi déterminer la quantité de l'acide carbonique seul : pour y parvenir, on emploie des moyens qui seront décrits plus loin.

L'acide carbonique ne peut point être expulsé par la calcination de ses combinaisons avec les alcalis fixes, la baryte, la strontiane et même la chaux; car même le carbonate calcique ne perd pas complètement son acide carbonique lorsqu'on le fait rougir avec force dans un creuset de platine, sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. Pour déterminer la quantité de l'acide carbonique dans ces sortes de combinaisons, on est donc obligé de recourir à des méthodes différentes de celles qui servent pour les autres carbonates.

On peut trouver la quantité de l'acide carbonique dans une combinaison, en déterminant le volume du gaz acide carbonique qu'un acide plus fort dégage d'un poids connu de cette substance. A cet effet, on prend un tube gradué,

plein de mercure et placé sur la cuve à mercure, on y introduit un peu d'acide hydrochlorique, et on y fait monter, à travers le métal, un petit morceau pesé de carbonate, dont l'acide hydrochlorique dégage de suite l'acide carbonique. Quand le volume du gaz n'augmente plus, on égalise le niveau du mercure dans le tube et dans la cuve, et on mesure le volume de ce gaz.

Cette méthode ne saurait cependant guères être recommandée, attendu qu'elle peut donner des résultats inexacts. En effet, on ne peut jamais savoir positivement combien de gaz acide carbonique a été absorbé par l'acide hydrochlorique. On est obligé aussi d'opérer sur des quantités trop faibles de carbonate, pour que cette circonstance seule ne puisse pas déjà frapper le résultat d'incertitude. Il vaut donc mieux employer des quantités plus considérables de la combinaison, et déterminer l'acide carbonique qu'elles contiennent, en décomposant par une quantité pesée d'un acide une quantité également pesée de cette substance, et, après la décomposition complète, calculant, d'après la perte en poids, combien il s'est dégagé d'acide carbonique.

Pour exécuter de cette manière la détermination quantitative de l'acide carbonique, il suffit de prendre des balances qui, même lorsqu'on les charge un peu, soient encore sensibles pour de très-petits poids : on y pèse, dans un vase quelconque, une quantité suffisante de l'acide avec lequel on se propose d'effectuer la décomposition, et on ajoute ensuite une quantité pesée du carbonate qu'on veut examiner. Quand on a soin de couvrir le vase avec un verre concave, pour empêcher que rien ne puisse se perdre par l'effet des éclaboussures, après la décomposition complète, la perte en poids indique la quantité de l'acide carbonique.

C'est là cependant une méthode qui ne peut pas donner un résultat fort exact. Comme il s'écoule souvent beaucoup de temps avant que la décomposition soit com-

plète, il peut arriver aisément qu'un peu de l'acide dont on se sert pour l'effectuer, se volatilise, ou, s'il est peu volatil, mais étendu, qu'une petite quantité d'eau se vaporise. La perte qui résulte de là est plus forte encore lorsqu'on est obligé d'employer une légère chaleur pour opérer la décomposition, ce qui a lieu quelquefois.

Afin d'éviter tout-à-fait cette perte, on exécute l'expérience de la manière suivante : On prend une bouteille *a* (pl. II, fig. 8), qui ait un goulot assez large, mais susceptible de recevoir un bouchon de liége; on y introduit une quantité pesée du carbonate qu'on se propose d'analyser, et on y glisse ensuite un petit vase *b*, contenant une quantité d'acide hydrochlorique, ou de tout autre acide, suffisante pour opérer la décomposition de la substance, avec laquelle on a soin qu'il n'entre pas en contact. Pour cela, on soude à l'une de ses extrémités un morceau de tube de baromètre, d'un large diamètre, on l'emplit d'acide, et on l'appuie contre la paroi de la bouteille *a*. Cette bouteille est fermée ensuite avec un bouchon de liége traversé par un tube de dégagement, qu'un tube en caoutchouc réunit avec un autre petit tube *b*, plein de chlorure calcique. On pèse le tout avec des balances qui, après avoir reçu un assez grand poids, soient cependant encore sensibles à de très-petits. Cela fait, on remue la bouteille *a*, pour renverser le petit vase *b* qui contient l'acide. Celui-ci entre en contact avec le carbonate, dont il opère la décomposition. Toute l'eau qui, dans d'autres appareils, pourrait être perdue par projection ou par vaporisation, est absorbée par le chlorure calcique du tube *d*. Si le carbonate se décompose difficilement, et ne le fait qu'avec le concours de la chaleur, on peut aussi chauffer la boutelle *a* sans crainte de perte. Dès que la décomposition est achevée, on débouche la bouteille pendant quelques instans, afin que l'acide carbonique qu'elle contient encore puisse se mêler avec l'air atmosphé-

rique, et être expulsé par lui. On la rebouche ensuite, et on en détermine le poids, mais le lendemain seulement. Ce qu'elle a perdu en poids indique la quantité d'acide carbonique qui s'est dégagée.

Il est à remarquer, quant à la décomposition des carbonates par les acides, que quelques uns d'entre eux se décomposent aisément, tandis que d'autres le font beaucoup plus difficilement. Il en est qu'on ne parvient à décomposer complètement qu'en les pulvérisant et les chauffant doucement avec les acides, qui doivent être non pas trop concentrés, mais un peu étendus.

Quand on veut déterminer la quantité de l'acide carbonique dissous dans une liqueur, on peut y parvenir, en précipitant cette dernière par la dissolution d'un sel calcique, qui donne naissance à du carbonate calcique. Cet effet peut avoir lieu, tant lorsque l'acide carbonique est à l'état de liberté dans la liqueur, que quand il s'y trouve combiné avec des alcalis, et qu'il forme avec ces bases, soit des carbonates, soit des sesquicarbonates ou des bicarbonates. On ajoute à la liqueur une dissolution de chlorure calcique, puis encore de l'ammoniaque, si elle contient de l'acide carbonique libre, des sesquicarbonates ou des bicarbonates; l'addition de l'ammoniaque est inutile quand on sait positivement qu'il n'y a que des carbonates simples. Après que le précipité s'est déposé, on le réunit sur un filtre, en le garantissant du contact de l'air quand on a ajouté de l'ammoniaque. Le lavage du précipité de carbonate calcique offre cette circonstance désagréable qu'on ne peut jamais savoir au juste quand il est complet, parce que le sel n'est point absolument insoluble dans l'eau. Le mieux est donc de le laver jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne produise plus de chlorure argentique dans une dissolution de nitrate argentique à laquelle on a ajouté un peu d'acide nitrique libre. On traite

ensuite le carbonate calcique comme il a été dit p. 16, quand on doit déterminer son poids, d'après lequel peut être calculé celui de l'acide carbonique.

Si la dissolution dans laquelle on doit déterminer l'acide carbonique contient de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique ou d'autres acides qui forment avec la chaux des combinaisons peu solubles ou insolubles, ces combinaisons se précipitent en même temps que le carbonate calcique. Si, avec l'acide carbonique, la liqueur ne contient que de l'acide sulfurique, on fait bien d'employer une dissolution, non de chlorure calcique, mais de chlorure barytique, pour opérer la précipitation. A la vérité, le carbonate barytique n'est pas non plus insoluble dans l'eau; mais il suffit aussi de le laver jusqu'à ce qu'on ne puisse plus découvrir de chlore dans la liqueur filtrée. Après avoir pesé le précipité, on le traite par l'acide hydrochlorique étendu, qui n'attaque pas le sulfate barytique, dont on détermine le poids : la quantité du carbonate barytique se connaît d'après la perte.

XLVII. BORE.

Détermination de l'acide borique. — La détermination quantitative de l'acide borique est accompagnée de nombreuses difficultés. Lorsque cet acide existe dans une dissolution qui ne contient aucun autre acide, ou dans laquelle il n'est accompagné que d'acide nitrique, on peut le déterminer d'après la même méthode que celle qui sert pour les acides arsénique et phosphorique, c'est-à-dire qu'on ajoute à la liqueur une quantité exactement pesée d'oxide plombique pur et rougi depuis peu, qu'on l'évapore jusqu'à siccité, et qu'on fait rougir le résidu dans une petite capsule de platine tarée. On trouve ensuite la quantité de l'acide borique en déduisant le poids de l'oxide plombique qu'on a ajouté de celui de la masse calcinée,

On ne réussit pas à déterminer la quantité de l'acide borique en évaporant la dissolution jusqu'à siccité; il s'en volatilise alors une partie, avec les vapeurs de l'eau ou de l'alcool, si l'acide était dissous dans ce dernier menstrue.

Il n'y a pas de méthodes pour déterminer immédiatement la quantité de l'acide borique dans des dissolutions en le précipitant sous la forme d'une combinaison insoluble, d'après la quantité de laquelle on calcule la sienne. Nulle base ne forme avec lui de combinaison qui soit parfaitement insoluble dans l'eau. Aussi, pour déterminer avec autant d'exactitude que possible la quantité de cet acide dans des borates, faut-il qu'on détermine combien un poids quelconque de ces derniers contient de bases ou de substances combinées avec lui, après quoi on trouve sa quantité par la perte.

Manière de séparer l'acide borique des oxides métalliques. — Pour séparer l'acide borique d'oxides métalliques qui sont complètement précipitables d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, ou d'une dissolution, soit neutre, soit alcaline, par le sulfhydrate ammonique, on s'y prend de même que quand il s'agit d'isoler ces oxides de l'acide phosphorique. Les méthodes à suivre en pareil cas ont été décrites (p. 331 et 333).

Manière de séparer l'acide borique de l'oxide plombique, de la chaux, de la strontiane et de la baryte. — On sépare l'acide borique de la baryte par l'acide sulfurique. Peut-être pourrait-on le séparer de la strontiane, de la chaux et de l'oxide plombique par la même méthode qu'on emploie pour dégager ces bases de l'acide arsenique et de l'acide phosphorique (p. 261 et 340).

Manière de séparer l'acide borique de bases fixes. — Il existe une méthode pour séparer l'acide borique de toutes les bases fixes, quand ses combinaisons sont décomposables par l'acide sulfurique concentré, ce qui est le cas du

plus grand nombre. D'après cette méthode, dont la connaissance est due à Arfvedson, on procède de la manière suivante : On pèse une certaine quantité de la combinaison réduite en poudre fine, on la mêle, dans un creuset ou une capsule de platine, avec trois ou quatre fois son poids de spath fluor également pulvérisé, mais qui doit être de la plus grande pureté, et surtout exempt d'acide silicique. On verse sur le mélange assez d'acide sulfurique concentré pour qu'en remuant le tout avec une spatule de platine, on obtienne une bouillie épaisse. Puis on le fait chauffer et rougir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. L'acide borique se convertit par là en gaz fluoride borique, et se dégage complètement, comme aussi l'acide sulfurique qui a été mis en excès, se volatilise lorsque, sur la fin, on chauffe le creuset jusqu'au rouge. Toutes les bases de la combinaison restent unies avec de l'acide sulfurique, et mêlées avec la totalité du sulfate calcique provenant de la décomposition du spath fluor. On trouve alors la quantité de chacune d'entre elles, d'après les méthodes qui ont été indiquées précédemment. Lorsqu'on les a déterminées d'une manière précise, la quantité de l'acide borique se déduit de la perte. Si les bases forment avec l'acide sulfurique des combinaisons qui soient assez solubles dans l'eau, on lave ordinairement la masse rougie jusqu'à ce qu'on croie que la portion de sulfate calcique qui reste sans se dissoudre est débarrassée de tous les sulfates plus solubles. Prenant alors la liqueur filtrée, on commence par y verser de l'oxalate ammonique, pour précipiter la chaux du sulfate calcique qui a été dissous ; après quoi, on détermine quantitativement les bases.

On voit que tous les borates qui ne contiennent pas d'eau et qui sont décomposables par l'acide sulfurique, peuvent être analysés de cette manière. On peut aussi traiter par la même méthode ceux qui contiennent de la

chaux, pourvu qu'on pèse avec une exactitude rigoureuse la quantité de spath fluor pur qu'on y ajoute : dans ce cas, on déduit de la chaux qu'on obtient toute celle qui existe dans le spath fluor dont on s'est servi.

Dans ces cas, ou en général, il y aurait un grand avantage à se servir du fluorure barytique pour opérer la décomposition, si le fluorure calcique n'était pas moins dispendieux et d'un emploi beaucoup plus commode. Cependant, ce qu'il y a de mieux, en pareille circonstance, c'est l'acide hydrofluorique pur et préparé dans une cornue de platine, auquel Berzelius a eu recours aussi pour décomposer les borates. Le borate qu'on veut analyser est décomposé, dans un creuset de platine taré, avec un mélange d'acide hydrofluorique et d'acide sulfurique; on chauffe le tout, on l'évapore jusqu'à siccité, et on fait rougir le résidu sec : les bases qui étaient contenues dans le borate, restent combinées avec l'acide sulfurique.

Manière de séparer l'acide borique de l'acide silicique. — Lorsqu'une combinaison, outre de l'acide borique, contient encore de l'acide silicique, et qu'elle est susceptible de se laisser décomposer par les acides, on ne peut, en se servant des dernières méthodes dont j'ai donné la description, qu'arriver à une détermination collective des deux acides. Il faut alors consacrer une nouvelle quantité de la combinaison à celle de l'acide silicique. Pour cela faire, on décompose la combinaison au moyen de l'acide hydrochlorique, qui laisse sans le dissoudre l'acide silicique, dont on détermine le poids. Il vaut mieux cependant évaporer jusqu'à siccité la combinaison décomposée par l'acide hydrochlorique, humecter la masse sèche avec de l'acide hydrochlorique, et ne déterminer l'acide silicique qu'après avoir traité par l'eau cette masse humectée.

Lorsqu'une combinaison dans laquelle il y a de l'acide borique et de l'acide silicique, contient en outre de l'eau, ce qui est le cas des minéraux connus sous le nom de

datolite et de botryolite, on en consacre une troisième quantité à la détermination de la quantité de cette eau. Il ne faut pour cela que faire rougir la combinaison dans un creuset de platine : la quantité de l'eau est indiquée par la perte en poids qu'elle éprouve.

Cependant la détermination quantitative de l'acide borique présente de très-grandes difficultés quand cet acide est engagé dans des combinaisons silicifères qui ne se laissent point décomposer par les acides. Elle devient plus difficile encore lorsque, ce qui est le cas le plus ordinaire, l'acide borique n'existe qu'en petites quantités. Les tourmalines et l'axinite nous l'offrent dans cet état. En analysant de pareilles combinaisons, on ne peut arriver qu'à des résultats qui se rapprochent de la vérité.

C.-G. Gmelin s'est servi de la méthode suivante pour déterminer l'acide borique dans les tourmalines : Après avoir réduit la substance en poudre fine par la lévigation, on la mêle avec du carbonate barytique, et on la fait rougir violemment : puis on traite la masse rougie par autant d'acide hydrochlorique qu'il en faut exactement pour la décomposer, et l'on évapore la liqueur acide jusqu'à siccité au bain-marie. La quantité d'acide borique qui se volatilise ainsi est si peu considérable, d'après C.-G. Gmelin, qu'on peut la négliger. L'acide silicique est écarté du résidu sec à la manière ordinaire. On mêle la liqueur qu'on en a séparée par la filtration avec une dissolution de carbonate ammoniacal en excès, ce qui précipite la baryte; on filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité, et on chauffe peu à peu le résidu jusqu'au rouge obscur faible. Il ne peut pas se perdre d'acide borique dans cette opération, parce qu'il est combiné avec de l'ammoniaque, et que, pendant la calcination, il ne se dégage pas de vapeurs acides contenant de l'eau, ce qui arrive quand on fait rougir le sulfate ammonique : c'est pourquoi aussi on doit enlever la baryte, non par de l'acide sulfurique, mais par du carbo-

nate ammoniacal. Le résidu sec est alors pesé : on verse ensuite dessus de l'alcool et un peu d'acide hydrochlorique, et on met le feu à l'alcool. On répète cette opération jusqu'à ce que la flamme ne se colore plus le moins du monde en vert sur les bords. De cette manière l'acide borique se trouve expulsé en totalité ; il était contenu dans la dissolution à l'état de borate ammonique, mais ce sel a été converti en acide borique libre par la calcination. Le résidu est de nouveau rougi et pesé : la perte indique à combien s'élevait la quantité de l'acide borique.

Une autre méthode, que C.-G. Gmelin propose pour déterminer l'acide borique dans ses combinaisons, consiste à faire rougir la poudre de ses dernières avec du carbonate sodique, à lessiver la masse rougie avec de l'eau, et à précipiter, par la digestion avec une dissolution de carbonate ammoniacal, les petites quantités d'alumine et d'acide silicique que l'eau a dissoutes. Ensuite on évapore la liqueur jusqu'à siccité, on verse de l'acide sulfurique sur la masse sèche, et on dissout l'acide borique par la digestion avec de l'alcool ; puis on sature la dissolution avec de l'ammoniaque, on fait rougir le résidu, qui consiste en acide borique, et on en détermine le poids.

XLVIII. FLUOR.

Détermination du fluor. — La plus sûre manière, incontestablement, de déterminer le fluor dans ses combinaisons, consiste à prendre une certaine quantité d'une de ces dernières, à la peser, à verser dessus de l'acide sulfurique, et à chauffer jusqu'à ce qu'on ait dégagé tout le fluor, à l'état de gaz fluoride hydrique, et enfin volatilisé aussi l'excès qu'on a pu mettre d'acide sulfurique. Le métal qui était combiné avec le fluor, reste alors à l'état de sulfate.

Il est nécessaire de faire cette expérience dans un creuset de platine, et de n'y employer aucun vaisseau contenant

de l'acide silicique. On calcule la quantité du métal d'après celle du sulfate, et la perte indique à combien se montait le fluor. Lorsque le fluor est combiné avec plus d'un métal, on décompose également la combinaison par l'acide sulfurique ; mais alors il faut encore soumettre les sulfates qu'on obtient à une analyse particulière, afin de calculer d'après leur composition celle de la combinaison de fluor.

Quand un fluorure contient de l'eau de cristallisation, on peut, dans beaucoup de cas, déterminer la quantité de cette dernière d'après la perte qu'une quantité pesée de la combinaison éprouve par l'effet de la calcination. Cependant il est une multitude de circonstances où l'action réunie de l'air et de l'eau produit une décomposition partielle, une partie du fluor se dégageant avec l'eau, à l'état de fluoride hydrique. Pour s'opposer à cet effet, et déterminer avec une grande précision la quantité de l'eau de cristallisation dans un fluorure, on mêle une partie de ce dernier avec environ six parties d'oxide plombique réduit en poudre très-fine et récemment rougi au feu : on introduit le mélange dans une petite cornue de verre, et on le couvre d'un peu d'oxide plombique; ensuite on fait rougir le tout : l'eau se dégage alors, sans être le moins du monde acide. On pèse d'abord la cornue à vide; on la pèse de nouveau après que le fluorure qu'on veut examiner y a été introduit, et on la fait rougir. Après le refroidissement, ce qu'elle a perdu en poids indique la quantité de l'eau. La calcination doit être exécutée dans une petite cornue, parce que le fluorure plombique se décompose aussi un peu quand on le fait rougir à l'air.

Berzelius s'est toujours servi de cette méthode pour déterminer la quantité de l'eau de cristallisation dans les fluorures.

Manière de séparer les fluorures de l'acide hydrofluorique. — Quand la combinaison dont on doit faire l'analyse, outre du fluor et un métal, contient encore de l'acide

hydrofluorique, la quantité de ce dernier peut, dans un très-grand nombre de circonstances, être déterminée d'après la perte qu'une quantité en poids de la substance éprouve lorsqu'on la fait rougir dans un creuset de platine. Toujours alors il reste du fluorure métallique. Cependant comme, dans une multitude de cas, le fluorure métallique restant se décompose un peu par la calcination à l'air, Berzelius, pour déterminer la quantité de l'acide hydrofluorique, mêle presque toujours la combinaison avec six fois son poids d'oxide plombique réduit en poudre fine et récemment rougi au feu, puis il fait rougir le tout. Il se produit ainsi, par la combinaison de l'hydrogène du fluoride hydrique avec l'oxigène de l'oxide plombique, de l'eau, qui n'est point acide. Pour déterminer la quantité de cette eau, on procède exactement de la même manière que quand il est question de déterminer l'eau de cristallisation dans des fluorures. Sa quantité fait aisément connaître combien il y a d'acide hydrofluorique dans le corps qu'on analyse. En décomposant ensuite une autre portion de la combinaison par l'acide sulfurique, on peut, d'après la quantité de sulfate qu'on obtient, trouver la quantité du fluor et du fluoride hydrique pris ensemble, puis déterminer sans peine celle du fluor.

Lorsque la combinaison d'un fluorure métallique avec du fluoride hydrique contient en outre de l'eau de cristallisation, celle qu'on obtient en traitant ce corps par l'oxide plombique, se compose de l'eau de cristallisation et de l'eau produite par la combinaison de l'hydrogène du fluoride hydrique avec l'oxigène de l'oxide plombique. On décompose ensuite une autre portion de la combinaison par le moyen de l'acide sulfurique, et d'après la quantité de sulfate qu'on obtient, on détermine celle du fluor, du fluoride hydrique et de l'eau de cristallisation, pris ensemble. Enfin on décompose par l'acide sulfurique la combinaison qui a été rougie avec de l'oxide plombique, et

on détermine la quantité du fluor, tant dans le fluorure métallique que dans le fluoride hydrique.

Il est plus difficile de déterminer la quantité du fluor dans une combinaison qui est dissoute dans de l'eau. Quand cette combinaison est tenue en dissolution à la faveur, non d'un acide étranger, mais seulement de l'acide hydrofluorique libre, et qu'elle est décomposable par l'ébullition avec du carbonate alcalin ou une dissolution de potasse pure, on pourrait saturer ensuite l'alcali en excès par un acide, et verser dans la liqueur une dissolution d'un sel calcique, afin de précipiter, à l'état de fluorure calcique, la totalité du fluor contenu dans le fluorure potassique qui s'est produit; on calculerait ensuite la quantité du fluor d'après le poids du fluorure calcique précipité. L'occasion doit se présenter rarement de déterminer le fluor dans de semblables fluorures tenus en dissolution; cependant, plus loin, je décrirai longuement les précautions qu'il faut observer dans ce cas.

Manière de séparer le fluor du bore. — La combinaison du fluor avec le bore et les combinaisons du fluoride borique avec les fluorures métalliques, sont très-difficiles à analyser quantitativement. Lorsqu'on les décompose de la même manière que les fluorures métalliques, par l'acide sulfurique, aidé de l'action de la chaleur, on peut, d'après la quantité de sulfate qu'on obtient, déterminer la quantité du fluoride borique et du fluor qui étaient combinés avec le métal de l'oxide produit pendant la réaction. Quand ces corps contiennent de l'eau de cristallisation, on en détermine la quantité au moyen de l'oxide plombique, de la même manière que s'il s'agissait d'un fluorure métallique. On ne réussit point à décomposer ces combinaisons en les traitant par une dissolution de carbonate ou d'hydrate potassique. Lorsqu'on les chauffe dans une cornue, il reste un fluorure métallique, tandis que du fluoride borique se dégage. A la vérité on pourrait déterminer la quantité

du fluorure métallique, et calculer d'après cela la composition de la combinaison; mais il est souvent très-difficile de décomposer complétement ces composés, en les soumettant à la calcination de la manière que j'ai décrite.

Manière de séparer le fluor du silicium. — La combinaison du fluor avec le silicium, mais principalement les combinaisons que le fluoride silicique forme avec les fluorures métalliques, sont plus faciles à analyser. Lorsque, dans une dissolution aqueuse de fluoride silicique, on veut trouver la composition de la combinaison, voici comment on s'y prend, d'après Berzelius : A la liqueur acide on ajoute de la dissolution de carbonate sodique jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus d'effervescence; il se précipite par là un fluosiliciure sodique peu soluble, qu'on réunit sur un filtre pesé, et qu'on lave. Ensuite on le dessèche dans un creuset de platine pesé, de manière à ne pas perdre la portion de sel dissous qui a pénétré le papier du filtre. On en détermine alors la quantité, d'après laquelle on calcule celle du silicium et du fluor. La dissolution, saturée de soude, est sursaturée avec du carbonate sodique, après quoi on y verse une dissolution de carbonate zincique dans de l'ammoniaque pure; puis on évapore la liqueur presque jusqu'à siccité. L'oxide zincique se combine avec l'acide silicique, et produit ainsi un silicate, qui, lorsqu'on traite le tout par de l'eau chaude, reste sans se dissoudre, et peut être lavé sans que l'eau en entraîne la moindre quantité. Après le lavage, on décompose le carbonate zincique par le moyen de l'acide nitrique, et l'on évapore le tout jusqu'à siccité, afin de rendre l'acide silicique absolument insoluble : ensuite on traite la masse sèche par de l'eau rendue acide, qui dissout le nitrate zincique. L'acide silicique reste sans se dissoudre : on le réunit sur un filtre, on le lave, on le fait rougir, et on le pèse. D'après sa quantité, on calcule celle du silicium.

La liqueur alcaline qu'on a séparée du silicate zincique

par la filtration, et qui contient encore du fluorure et du carbonate sodiques, est saturée avec de l'acide acétique, sans toutefois la neutraliser complétement, afin d'éviter une perte possible de fluoride hydrique pendant l'évaporation. Lorsqu'ensuite on l'a évaporée avec ménagement jusqu'à siccité, on verse un mélange d'alcool faible et d'acide acétique sur le résidu sec; par là, la petite quantité de carbonate sodique qui existait encore dans la masse sèche, parce qu'on n'avait pas saturé complétement la liqueur alcaline, se trouve convertie en acétate sodique. La totalité de ce dernier sel se dissout alors dans l'alcool, pendant que le fluorure sodique reste; on lave celui-ci avec de l'alcool, on le sèche, on le fait rougir, et on le pèse. D'après son poids, on calcule la quantité du fluor.

Toutes ces opérations terminées, on peut, d'après les résultats qu'on a obtenus, calculer les principes constituans de la dissolution aqueuse de fluoride silicique.

Veut-on déterminer quantitativement la composition de la combinaison gazeuse du fluor avec le silicium, il faut faire passer dans de l'eau le gaz, qui y abandonne de l'acide silicique. On peut continuer à faire affluer le courant de gaz jusqu'à ce que l'épaississement de la liqueur, produit par l'acide silicique mis en liberté, ne permette plus qu'il en soit absorbé davantage. Il est nécessaire ici que le tube conducteur ne touche point à l'eau, sans quoi il ne tarderait pas à s'obstruer. On favorise l'absorption du gaz en agitant fréquemment la liqueur. Lorsque cette liqueur est devenue épaisse comme de la bouillie, on l'étend d'eau, on réunit sur un filtre l'acide silicique qui a été mis en liberté, et on le lave jusqu'à ce que le liquide filtré ne rougisse plus le papier de tournesol. L'acide silicique restant qui, après le lavage complet, ne contient plus aucune trace de fluoride hydrique, est desséché, rougi et pesé. On traite ensuite comme il vient d'être dit, la liqueur qui en a été séparée par la filtration.

Manière de séparer les fluorures métalliques du fluoride silicique. — Les combinaisons que le fluoride silicique forme avec les fluorures métalliques peuvent être analysées de plusieurs manières différentes à l'état sec. Quand on les traite à chaud par l'acide sulfurique, et qu'on volatilise complétement l'excès qu'on a pu mettre de cet acide, tout le fluor et tout le silicium se dégagent à l'état de fluoride silicique, tandis que le métal du fluorure, converti en oxide, reste combiné avec de l'acide sulfurique. La plupart de ces combinaisons se décomposent rapidement lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, et donnent ainsi lieu à un dégagement violent de gaz fluoride silicique. Quelques unes d'entre elles cependant, comme par exemple le fluosiliciure calcique et le fluosiliciure barytique, ne sont décomposées que par le concours de la chaleur. On détermine la quantité du sulfate qu'on obtient, et l'on calcule d'après cela celle du métal, d'où l'on déduit celle de l'eau de cristallisation, lorsqu'il en entre dans la composition de la substance.

On peut aussi déterminer les combinaisons sèches du fluoride silicique avec des fluorures métalliques, en les faisant rougir. Il se dégage alors du gaz fluoride silicique, tandis que le fluorure métallique reste. D'après la quantité de ce dernier, on peut calculer la composition de la combinaison, quand elle ne contient point d'eau de cristallisation. Cependant il faut une chaleur long-temps soutenue pour expulser la totalité du fluoride silicique. Quand on fait rougir la combinaison à l'air, le fluorure métallique qui reste contient de l'acide silicique libre, parce que la moindre trace d'humidité dans l'air sépare du fluoride hydrique de l'acide silicique, qui est ensuite dissous par le fluorure métallique fondu. Cet effet a lieu d'une manière plus prononcée lorsqu'on fait l'expérience dans un creuset de platine ouvert, et qu'on se sert d'une lampe à esprit-de-vin pour chauffer la combinaison,

parce que la combustion de l'alcool donne naissance à de l'eau. C'est pourquoi, dans ses expériences, lorsque le fluorure métallique restant devait être pesé, pour calculer d'après sa quantité la composition de la combinaison, Berzelius introduisait trois creusets de platine couverts l'un dans l'autre, et les plaçait entre des charbons, de telle sorte que la substance qu'il analysait occupât le plus intérieur de ces creusets. Le côté interne du creuset extérieur se trouvait alors couvert d'une couche épaisse d'acide silicique.

Quand les combinaisons du fluoride silicique avec des fluorures métalliques contiennent de l'eau de cristallisation, on détermine la quantité de cette dernière par le moyen de l'oxide plombique. On prend une certaine quantité de la combinaison, on la pèse, on la mêle très-exactement avec six fois son poids d'oxide plombique réduit en poudre fine et récemment rougi au feu, on introduit le tout dans un petit appareil distillatoire en verre, et on le couvre encore d'une couche d'oxide plombique. Ensuite on chauffe le mélange à une température qui n'a pas besoin de s'élever jusqu'au rouge; il entre en fusion, et de l'eau pure s'en dégage. Si l'on a pesé la petite cornue, la diminution de son poids indique la quantité de l'eau de cristallisation.

Lorsque des combinaisons de fluoride silicique avec des fluorures métalliques sont contenues dans des dissolutions, on détermine leur composition en les décomposant au moyen d'une dissolution de carbonate sodique. Il est bon de faire bouillir la liqueur avec le carbonate sodique mis en excès, ce qui décompose toutes ces combinaisons. Il se forme du fluorure sodique, avec dégagement d'acide carbonique, tandis que l'oxide métallique qui a été produit, et dont le métal était uni au fluor, se précipite combiné avec de l'acide silicique, quand il est insoluble dans la dissolution de carbonate sodique. Lors même que l'oxide est soluble dans l'ammoniaque, ce n'est pas de l'acide silicique seul, mais

un silicate métallique, qui se précipite après l'addition de cet alcali. Quand, au contraire, le fluor est combiné avec un métal alcalisable, par exemple avec du sodium, on sursature la liqueur avec un peu de carbonate sodique, puis on y ajoute une dissolution d'oxide zincique dans de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité : sur la fin on y verse encore un léger excès de cette dissolution. Ensuite on évapore le tout jusqu'à ce que la totalité de l'ammoniaque soit volatilisée. On lave le précipité de silicate zincique avec de l'eau, et on le décompose par l'acide nitrique. Quand la décomposition est accomplie, on évapore le tout jusqu'à siccité ; puis le résidu est humecté avec de l'acide nitrique, après quoi on verse de l'eau dessus ; l'acide silicique reste sans se dissoudre ; on le réunit sur un filtre, on le sèche, on le fait rougir et on le pèse. La liqueur alcaline séparée du silicate zincique par la filtration, est légèrement évaporée, ce qui y fait naître des cristaux de fluorure sodique. Le reste de cette liqueur est sursaturé avec de l'acide acétique, et on y ajoute de l'alcool ; on lave avec de l'alcool le fluorure sodique qui se sépare, on le sèche, on le fait rougir et on le pèse. D'après sa quantité, on calcule celle du fluor. La quantité du métal alcalisable doit alors être calculée d'après celle qu'on obtient d'acide silicique et de fluorure sodique, la soude qu'on a ajouté ne permettant pas de le faire d'une manière directe. Cependant on peut évaporer une autre portion de la dissolution, et décomposer le fluo siliciure métallique qu'on obtient de cette manière par l'acide sulfurique ; la quantité de sulfate qui se produit sert alors à calculer celle du métal.

Si, au lieu de fluorure sodique, c'est du fluorure potassique que contient la dissolution, on effectue la décomposition à l'aide d'une dissolution de carbonate potassique, et du reste on procède absolument de la même manière.

Si une dissolution contient une combinaison de fluo-

ride silicique avec un fluorure métallique dont l'oxide soit une terre ou un oxide métallique, après la décomposition par le carbonate sodique, on détermine d'abord la quantité du fluorure sodique qui s'est produit, en suivant la marche dont je viens de tracer la description, puis on décompose le silicate par un acide, et l'on détermine la quantité de l'acide silicique et de l'oxide.

Manière de séparer les fluorures métalliques des silicates.—Lorsqu'on veut analyser quantitativement des combinaisons d'un fluorure métallique avec un ou plusieurs silicates, composés qui se rencontrent dans la nature, on les décompose par le moyen du carbonate sodique. Si la combinaison est indécomposable par l'acide hydrochlorique à froid, on en prend, d'après Berzelius, une certaine quantité, qu'on pèse, après l'avoir réduite en poudre fine par la lévigation et l'avoir séchée; on la mêle avec quatre fois son poids de carbonate sodique, dans un creuset de platine, et l'on expose le tout pendant long-temps à une pleine chaleur rouge. Après le refroidissement, on retire la masse du creuset, et on la ramollit avec de l'eau; puis on sépare par la filtration ce qui a refusé de se dissoudre, et on le lave avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci n'exerce plus de réaction alcaline sur le papier de tournesol. Il est souvent impossible de laver ce résidu d'une manière assez complète pour que quelques gouttes de l'eau de lavage ne laissent absolument rien quand on les évapore sur une feuille de platine. On ajoute du carbonate ammoniacal à la liqueur filtrée, qui, indépendamment du fluorure sodique et du carbonate sodique mis en excès, contient encore des traces d'acide silicique et souvent même d'alumine; de là résulte un faible précipité, dont la quantité augmente ordinairement encore un peu lorsqu'on réduit la liqueur à un moindre volume par l'évaporation. Le précipité est réuni sur le plus petit filtre possible et lavé. Ensuite on le traite, lui et le résidu insoluble dans l'eau qu'on a précédemment obtenu,

par l'acide hydrochlorique, qui le décompose avec facilité et d'une manière complète. Quand on s'est servi d'un acide concentré, l'acide silicique se sépare ordinairement sous la forme de gelée. On évapore alors le tout jusqu'à parfaite siccité; après le refroidissement, la masse sèche est humectée uniformément avec de l'acide hydrochlorique, et au bout de quelque temps on y ajoute de l'eau. L'acide silicique reste sans se dissoudre; on le réunit sur un filtre, et on en détermine le poids. La liqueur qui en a été séparée par la filtration contient, dissoute dans l'acide hydrochlorique, toutes les bases qui existaient dans la substance soumise à l'analyse; on les détermine d'après les méthodes dont j'ai donné la description précédemment.

La quantité du fluorure sodique dans la liqueur alcaline, qui, en outre, contient encore du carbonate sodique, pourrait être déterminée d'après la méthode que j'ai décrite plus haut, et qui consiste à saturer la liqueur avec de l'acide acétique, après quoi on sépare l'acétate sodique du fluorure sodique par le moyen de l'alcool. Cependant lorsque la quantité du fluorure métallique est considérable dans la combinaison qu'on examine, on emploie de préférence une autre méthode : on évapore la liqueur alcaline jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un assez petit volume, et on la sursature avec ménagement par le moyen de l'acide hydrochlorique. Cette opération ne doit être faite que dans une capsule d'argent, ou, ce qui vaut mieux encore, dans une capsule de platine; il ne faut non plus employer qu'une baguette en argent ou en platine pour remuer le mélange. On couvre le vase d'une feuille de papier gris, et on laisse la liqueur tranquille pendant vingt-quatre heures, sans la chauffer : de cette manière l'acide carbonique se dissipe complètement. Pour acquérir pleine et entière certitude à cet égard, on peut mettre la capsule, avec la liqueur acide, sur un poêle extrêmement peu échauffé, en ayant soin que la température

ne s'élève pas à plus de 30 degrés. Ce laps de temps écoulé, on sursature légèrement la liqueur, dans la capsule, avec de l'ammoniaque pure, et on la verse dans une bouteille susceptible de recevoir un bouchon de liége qui la ferme hermétiquement. On y ajoute ensuite une dissolution de chlorure calcique, et on bouche la bouteille. Il se dépose du fluorure calcique. Pour éviter que ce sel contienne du carbonate calcique, il faut non seulement que la liqueur ait été préalablement débarrassée de tout l'acide carbonique, mais encore qu'après l'addition du chlorure calcique, on ait soin d'éviter l'accès de l'air atmosphérique. Lorsque le fluorure calcique s'est complètement réuni au fond de la bouteille, on décante la liqueur claire qui le surnage, et on la remplace par de l'eau récemment purgée d'air par l'ébullition; puis on rebouche la bouteille. On laisse au fluorure calcique le temps nécessaire pour se déposer de nouveau, et on le réunit sur un filtre; ensuite on le lave, on le sèche, on le fait rougir et on le pèse. D'après la quantité qu'on en obtient, on calcule celle du fluor contenu dans la combinaison.

Il est toujours nécessaire de s'assurer si le fluorure calcique rougi au feu est pur. Il faut l'humecter avec un peu d'eau, dans un creuset de platine, et ajouter ensuite de l'acide hydrochlorique ou de l'acide acétique, afin de voir si une effervescence ne décélera pas la présence du carbonate calcique. Lorsqu'on en remarque une forte, il faut verser de l'alcool sur le fluorure calcique traité par l'acide acétique; ensuite on le lave encore avec de l'alcool, on le sèche, on le fait rougir et on le pèse. C'est de cette manière seulement qu'on apprend à connaître la quantité exacte du fluor dans la combinaison.

Le précipité de fluorure calcique peut quelquefois contenir une petite quantité d'acide silicique. Une preuve de l'absence de cet acide, c'est que le sel, après avoir été rougi au feu, ne dégage pas la moindre chaleur quand

on l'humecte avec de l'acide hydrofluorique pur; pour peu qu'il contienne la moindre trace d'acide silicique, de la chaleur se produit lorsqu'on le traite ainsi. Quand on veut soumettre du spath fluor naturel à cette épreuve, afin de s'assurer s'il contient ou non de l'acide silicique, on doit préalablement le réduire en poudre.

En précipitant le fluorure calcique d'une liqueur ammoniacale, par le moyen d'une dissolution de chlorure calcique, on obtient quelquefois ce sel sous la forme d'une gelée, qu'on ne peut parvenir à laver, parce qu'elle obstrue les pores du papier. Cette gelée est tellement translucide que, dans les premiers momens, on croit n'avoir obtenu qu'un précipité fort insignifiant; elle a, même quand on la regarde à contre-jour, une teinte opaline avec une légère nuance de rougeâtre. Ce cas arrive lorsqu'avant l'addition du chlorure calcique la liqueur ne contenait qu'un très-léger excès d'ammoniaque. Une plus grande quantité d'ammoniaque versée dans cette liqueur en sépare complètement le fluorure calcique.

Lorsque la combinaison qu'on analyse contient une très-grande quantité de chaux, ou plutôt quand le fluor y est combiné avec du calcium, on n'obtient pas la totalité du fluor en fondant cette substance avec du carbonate sodique. Il semble que le carbonate sodique ne puisse pas déterminer une décomposition complète du fluorure calcique.

Cependant on ne peut recourir à la méthode qui vient d'être décrite que pour décomposer des combinaisons qui ne contiennent pas une trop grande quantité d'acide silicique. Le carbonate sodique enlève encore complètement l'acide silicique à celles qui, avec des fluorures métalliques, contiennent des silicates tribasiques ou même sesquibasiques, parce que ces derniers sels ne sont pas solubles dans une dissolution de carbonate sodique. Mais quand le silicate est neutre, c'est-à-dire que l'acide silicique y contient trois fois autant d'oxigène que la base à laquelle il

est uni, le carbonate alcalin dissout une partie de cet acide, et, lorsqu'on traite la masse rougie par l'eau, celle-ci, indépendamment du fluorure et du carbonate sodiques, dissout encore du silicate sodique, tandis que les bases restent non dissoutes, combinées avec la plus grande partie de l'acide silicique. Pour séparer l'acide silicique du silicate sodique dissous dans la liqueur, on peut ajouter à celle-ci une dissolution de carbonate zincique dans de l'ammoniaque, ce qui le précipite à l'état de silicate zincique. La détermination des bases est plus difficile dans ce cas, parce qu'on est encore obligé d'en séparer l'oxide zincique qui a été ajouté. Cependant on peut décomposer à part les silicates qui sont restés sans se dissoudre quand on a traité la masse rougie par l'eau, et décomposer, également à part, le silicate zincique par l'acide nitrique, afin de déterminer l'acide silicique qu'il contient : en procédant ainsi, l'analyse devient plus simple.

Parmi les minéraux qui contiennent à la fois des silicates et des fluorures métalliques, et que l'acide hydrochlorique ne peut pas décomposer, la topaze est celui dans lequel il y a le plus de fluorure métallique. On en trouve des quantités moins considérables dans le chondrodite, les variétés de mica, celles d'amphibole, et quelques variétés de scapolite.

Lorsqu'une combinaison de silicates et de fluorures métalliques est très-facile à décomposer par l'acide hydrochlorique, on doit en opérer la décomposition par cet acide à froid. Il importe alors d'éviter soigneusement toute chaleur extérieure, dont l'application pourrait faire volatiliser du fluoride silicique. Quand, après la décomposition par l'acide hydrochlorique, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, on n'obtient ordinairement aucune trace de fluor à l'analyse, parce que la totalité de ce corps s'est échappée sous la forme de gaz fluoride silicique. C'est pour cette raison que très-souvent, dans des analyses de miné-

raux, par exemple, dans celle de l'apophyllite, une petite quantité de fluorure a été complètement inaperçue.

Quand la quantité des fluorures métalliques n'est pas très-considérable dans la combinaison qu'on analyse, ce qui arrive toujours pour celles de ce genre qui se rencontrent dans la nature, on décompose ces substances par l'acide hydrochlorique, à froid, dans un vase de platine, et on sépare d'abord l'acide silicique. S'il n'y a ni alumine, ni oxide ferrique, dans la combinaison, si elle ne contient en général aucune substance qui soit précipitable par l'ammoniaque, et s'il ne s'y trouve que de la chaux, l'ammoniaque versée dans la liqueur en précipite une combinaison de fluorure et de silicate calciques. Cette combinaison est lavée, séchée, rougie et pesée. Elle contient un atome de silicate sesquicalcique avec deux atomes de fluorure calcique. Berzelius l'a obtenue, de la manière qui vient d'être décrite, en analysant l'apophyllite. D'autres chimistes l'avaient prise auparavant pour de l'alumine.

Lorsqu'au contraire la combinaison contient d'autres substances qui sont précipitées par l'ammoniaque, il faut, après avoir séparé l'acide silicique par la filtration, sursaturer la liqueur filtrée au moyen d'une dissolution de carbonate sodique, avec laquelle on la fait digérer ou bouillir : de cette manière, du fluorure et du carbonate sodiques se dissolvent, tandis que les autres principes constituans de la combinaison restent ordinairement. On détermine ensuite la quantité du fluor, en suivant la marche qui a été tracée plus haut.

Manière de séparer les fluorures des phosphates. — Les fluorures que l'on rencontre dans la nature s'y présentent très-souvent combinés avec des phosphates. L'acide phosphorique accompagne si fréquemment les combinaisons du fluor, que quand on a découvert la présence de ce dernier dans un minéral, on ne doit jamais négliger d'aller à la recherche de l'acide phosphorique, ou lors-

qu'on a trouvé de l'acide phosphorique, d'examiner s'il n'y a pas en même temps du fluor. Berzelius a rencontré de petites quantités d'acide phosphorique dans des fluorures naturels qui avaient été regardés comme très-purs. Ainsi, par exemple, il en a trouvé dans le spath fluor le plus pur. De même il y a des phosphates qui contiennent de très-petites quantités de fluorures métalliques : tels sont le wawellite et les os.

Les méthodes auxquelles on a recours pour séparer l'acide phosphorique des fluorures métalliques, doivent varier suivant la nature des autres principes constituans de la combinaison. Lorsque cette dernière est décomposable par les acides, qu'elle contient très-peu de fluor et d'acide phosphorique, et qu'il s'y trouve une quantité prépondérante de silicates, on la fait rougir avec du carbonate sodique : la masse rougie est ensuite traitée par l'eau, ainsi qu'il a été dit précédemment. La liqueur alcaline séparée par la filtration du résidu insoluble, contient alors du fluorure, du phosphate et du carbonate sodiques. La marche à suivre pour l'analyser est la même que celle qui a été tracée p. 442 et 443. On met cette liqueur dans une bouteille susceptible d'être hermétiquement bouchée, et on y ajoute une dissolution de chlorure calcique, qui détermine un précipité consistant en un mélange de phosphate et de fluorure calciques; on lave ce précipité, on le sèche, on le fait rougir dans un creuset de platine, et on le pèse.

Voici comment on s'y prend pour déterminer les quantités des deux combinaisons dans ce précipité : On verse de l'acide sulfurique concentré sur le mélange, dans le creuset de platine où il a été rougi et pesé. S'il ne se manifeste pas d'effervescence à froid, le mélange est exempt d'acide silicique et de carbonate calcique. On chauffe alors le creuset jusqu'à ce que tout le fluor se soit dégagé à l'état de gaz fluoride hydrique; on reconnaît qu'il n'en

reste plus, lorsqu'un petite plaque de verre, qu'on pose de temps en temps sur le creuset, cesse d'être attaquée. On traite ensuite la masse acide restante avec une grande quantité d'eau, qui dissout l'acide sulfurique qu'on a mis en excès, le sulfate calcique produit aux dépens du fluorure calcique, et l'acide phosphorique. La dissolution est mise dans une bouteille susceptible d'être bouchée, et sursaturée légèrement avec de l'ammoniaque. Il se précipite par là du phosphate calcique. On laisse à ce précipité le temps nécessaire pour qu'il se réunisse, en ayant soin de boucher la bouteille, afin de bien interdire tout accès à l'air atmosphérique. On le recueille ensuite sur un filtre, et on en détermine le poids; puis on trouve la quantité de l'acide phosphorique qu'il contient, en suivant la marche qui a été prescrite précédemment, p. 340.

Prenant alors la liqueur qui a été séparée du phosphate calcique par la filtration, on y verse une dissolution d'oxalate ammonique, au moyen de laquelle on précipite, à l'état d'oxalate calcique, la chaux qui, précédemment, était combinée, à celui de fluorure calcique, avec le phosphate calcique. On emploie les procédés qui ont été décrits p. 16, pour convertir cet oxalate en carbonate calcique, d'après lequel on calcule la quantité correspondante du fluorure calcique.

Il existe une autre méthode de déterminer, dans le précipité de fluorure et de phosphate calciques, la quantité de ces deux sels. On traite le précipité par de l'acide sulfurique concentré, afin de dégager l'acide hydrofluorique, et on agit pour cela comme il vient d'être dit tout à l'heure. On verse ensuite sur la masse acide restant dans le creuset de platine de l'alcool, qui laisse, sans le dissoudre, le sulfate calcique auquel la réaction a donné naissance, mais dissout l'acide phosphorique et l'acide sulfurique qu'on a mis en excès. Le sulfate calcique est lavé avec de l'alcool, et on en détermine le poids. On ajoute

de l'ammoniaque et de l'eau à la dissolution alcoolique, on la soumet à une très-douce chaleur, pour volatiliser l'alcool, puis on y verse davantage d'eau, et on y ajoute une dissolution de chlorure calcique, ce qui donne lieu à un précipité de phosphate calcique, tandis que du sulfate calcique reste dissous, si l'on a mis une suffisante quantité d'eau. Lorsqu'il y a encore un excès d'ammoniaque, la précipitation, au moyen du chlorure calcique, doit avoir lieu dans une bouteille susceptible d'etre bouchée, afin que le phosphate calcique puisse bien se déposer à l'abri du contact de l'air. On détermine la quantité de ce phosphate, et, en suivant la marche qui a été tracée p. 340, on trouve combien il contient d'acide phosphorique. Une fois qu'on sait à combien s'élève, dans le précipité consistant en fluorure et en phosphate calciques, la quantité de l'acide phosphorique et celle de la chaux, qu'on calcule d'après le poids du sulfate calcique, il est facile de calculer les quantités relatives des deux sels qui constituent le précipité.

Lorsqu'un silicate qui contient de petites quantités de fluorures et de phosphates, est décomposable par l'acide hydrochlorique, il faut recourir à ce réactif pour le décomposer à froid dans un creuset de platine; on réunit sur un filtre l'acide silicique qui a été mis en liberté. Si la liqueur filtrée ne contient ni alumine ni oxide ferrique, s'il ne s'y trouve non plus aucune autre substance qui soit, comme ces deux-là, précipitable par l'ammoniaque, si enfin il n'y existe que de la chaux, l'ammoniaque, outre du fluorure et du silicate calciques, en précipite aussi du phosphate calcique. On pèse le précipité, on le met dans un creuset de platine, et on l'y traite par l'acide sulfurique à chaud, ce qui dégage du gaz fluoride silicique. Vient-on ensuite à verser de l'eau sur la masse, ce liquide dissout non-seulement l'acide sulfurique qu'on a mis en excès, mais encore le sulfate calcique qui s'est pro-

duit et l'acide phosphorique. On verse dans la dissolution de l'ammoniaque, qui en précipite du phosphate calcique. On réunit celui-ci sur un filtre, et l'on ajoute de l'oxalate ammonique à la liqueur filtrée, pour précipiter la chaux qu'elle tient en dissolution. Cette chaux existait à l'état de fluorure et de silicate calciques dans le précipité produit par l'ammoniaque, et s'y trouvait dans les proportions qui ont été indiquées précédemment, p. 447.

Cependant on n'analyse ainsi que les combinaisons qui contiennent très-peu d'acide phosphorique et de fluor, et où ces deux corps n'existent en quelque sorte que comme parties constituantes non essentielles. Si la quantité de l'acide phosphorique est plus considérable, la plupart des bases ne peuvent pas être séparées de leurs dissolutions de manière à ce qu'elles ne retiennent plus du tout de cet acide. En pareil cas, on fait rougir la combinaison avec du carbonate sodique.

On doit suivre aussi la même marche dans l'analyse lorsque la combinaison ne contient point d'acide silicique. Cependant si l'alumine est au nombre des principes constituans de cette substance, ce qui arrive pour le wawellite, il faut la fondre avec du carbonate sodique et de l'acide silicique, ainsi qu'il a été dit p. 385. En traitant ensuite la masse rougie par l'eau, celle-ci dissout, outre du carbonate sodique, du fluorure et du phosphate sodiques, dans lesquels on peut déterminer les quantités du fluor et de l'acide phosphorique, à l'aide des méthodes qui viennent d'être exposées.

Manière de séparer les fluorures des sulfates. — Quelques fluorures, par exemple, le spath fluor, se rencontrent dans la nature accompagnés de sulfates. Si le sulfate est du spath pesant, il suffit de traiter la substance par l'acide hydrochlorique, dans un creuset de platine: le spath fluor se dissout, mais le spath pesant reste, quand on étend d'eau la liqueur, et on peut en déterminer la

quantité. On peut ensuite mêler la dissolution hydrochlorique du spath fluor avec de l'acide sulfurique, et évaporer le tout jusqu'à siccité : on obtient de cette manière du sulfate calcique, d'après le poids duquel on calcule la quantité du spath fluor.

Lorsque les sulfates se dissolvent dans l'acide hydrochlorique et dans l'eau, en même temps que les fluorures, on introduit la dissolution acide étendue dans un vaisseau de platine, on la mêle avec une dissolution de chlorure barytique, et on détermine ainsi la quantité de l'acide sulfurique. On trouve les bases en traitant une autre portion de la substance avec de l'acide sulfurique, et les convertissant toutes en sulfates.

XLIX. CHLORE.

Détermination du chlore dans des combinaisons qui sont solubles dans l'eau. — Pour déterminer quantitativement le chlore dans ses combinaisons avec des métaux et avec l'hydrogène, si la combinaison est soluble dans l'eau, on commence par la dissoudre, et on ajoute à la liqueur une dissolution de nitrate argentique, qui donne lieu à un précipité de chlorure argentique, d'après le poids duquel on calcule la quantité du chlore. Les précautions qu'on doit observer dans la détermination quantitative et surtout dans la fusion du chlorure argentique, ont déjà été indiquées précédemment, page 136.

Il est bon, et dans une foule de cas absolument nécessaire, d'acidifier légèrement la dissolution aqueuse de la combinaison de chlore, en y ajoutant un acide, avant de précipiter ce dernier par une dissolution argentique. C'est ordinairement l'acide nitrique étendu qu'on emploie pour cela. L'usage de cet acide n'entraîne absolument aucun inconvénient, lorsqu'il n'est pas très-concentré, et que la dissolution de la combinaison de chlore est assez étendue.

Après qu'on a séparé le chlore, à l'état de chlorure argentique, en versant une dissolution argentique dans celle de la combinaison dont il fait partie, on détermine, dans la liqueur filtrée, la quantité des métaux qui étaient unis au chlore, et qui se trouvent alors convertis en oxides métalliques. On suit pour cela les méthodes que j'ai précédemment décrites en détail. Cependant, avant de séparer les oxides métalliques, il est nécessaire, dans la plupart des cas, de débarrasser la dissolution de l'oxide argentique qui y a été mis en excès. On verse donc de l'acide hydrochlorique dans la liqueur filtrée, et on réunit sur un filtre le chlorure argentique auquel ce réactif donne naissance : puis on procède à la détermination des oxides métalliques contenus dans la liqueur.

Détermination du chlore dans ses combinaisons volatiles. — Quand il s'agit d'analyser des combinaisons de chlore très-volatiles, par exemple, celles de ce corps avec du phosphore, du soufre, du sélénium, du tellure, de l'arsenic, du chrome, du titane, de l'antimoine, de l'étain, etc., on les dissout également dans de l'eau. La plupart d'entre elles, même lorsqu'elles sont décomposées par l'eau, s'y dissolvent cependant de manière à produire une liqueur claire. Il n'y en a qu'un petit nombre qui ne soient pas dans ce cas. Ainsi les chlorures de soufre et un des chlorures de sélénium déposent du soufre et du sélénium quand on les traite par l'eau; traité de même, le chloride phosphoreux dépose ordinairement un peu de phosphore, et le chlorure tellurique laisse pour résidu, non-seulement de l'oxide tellurique, mais encore du tellure métallique.

Si les combinaisons volatiles de chlore se décomposent quand on les traite par l'eau, mais s'y dissolvent d'une manière complète, on procède à leur égard de la même manière absolument que s'il s'agissait de chlorures métalliques indécomposables par l'eau. Ordinairement on

ajoute un peu d'acide nitrique à la liqueur; puis, pour déterminer le chlore, on y verse une dissolution de nitrate argentique, et après avoir détruit l'excès qui a pu être mis de ce dernier réactif, on détermine la substance qui était unie au chlore dans la combinaison soumise à l'analyse.

Il se présente néanmoins, tant lorsqu'on pèse les chlorures métalliques très-volatils, que quand on les mêle avec de l'eau, de grandes difficultés qu'il importe d'écarter, si on veut éviter de la perte. Comme les combinaisons volatiles de chlore répandent de fortes vapeurs à l'air, il faut les peser à l'abri du contact de l'air atmosphérique. C'est surtout à leur mélange avec de l'eau qu'on doit apporter la plus grande circonspection, car la plupart d'entre elles donnent alors lieu à un dégagement très-considérable de chaleur, qui peut aisément déterminer la volatilisation d'une grande partie de l'acide hydrochlorique produit par la réaction. Le mieux est donc de procéder comme il suit quand on pèse des chlorures volatils et en même temps liquides, et qu'on les mêle avec de l'eau : On prend un tube de verre assez mince, et l'on y souffle une petite boule, surmontée d'un long col qui se termine en une pointe longue et très-effilée. Après avoir pesé cette boule, on la chauffe autant que la minceur du verre le permet, et l'on en plonge le col dans le chlorure volatil, qui y monte peu à peu, à mesure qu'elle se refroidit. Ensuite on retire la boule, on en fait bien sécher la pointe, et l'on pèse de nouveau l'appareil, ce qui fait connaître la quantité de combinaison sur laquelle on va opérer. La pointe de la boule doit être assez fine pour que rien ne puisse s'en évaporer pendant la pesée. Cela fait, on met la boule dans une bouteille contenant de l'eau, qu'on puisse fermer hermétiquement avec un bouchon de verre, et on la secoue jusqu'à ce qu'elle se brise. Le chlorure peut alors se mêler avec l'eau, sans qu'il se perde rien ou de la

combinaison elle-même ou de l'acide hydrochlorique qui est produit. Après le refroidissement complet, on vide la bouteille avec précaution, de manière à y laisser les débris de la boule de verre, et on la rince bien avec de l'eau.

Si le chlorure très-volatil n'est point liquide, mais solide, comme le chloride phosphoreux, on éprouve plus de difficulté à le peser. On l'introduit, du mieux qu'on peut, dans un petit flacon susceptible d'être bouché, et dont la tare a été faite ; on le pèse avec le bouchon, puis on l'introduit, sans ce dernier, dans une bouteille plus grande, contenant de l'eau, que l'on bouche aussitôt.

La plupart de ces chlorures volatils éprouvent de la part de l'eau une décomposition dont le résultat est que l'hydrogène du liquide produit avec le chlore de l'acide hydrochlorique, tandis que son oxigène se porte sur le corps qui était uni au chlore, et le convertit, dans presque tous les cas, en un acide qui se dissout dans l'eau ou dans l'acide hydrochlorique produit. Quand on sait combien l'acide auquel la réaction a donné naissance contient d'oxigène, il est très-facile d'en déduire la composition du chlorure. Si l'on ne connaît pas cette quantité d'oxigène, il suffit de déterminer la quantité de l'acide hydrochlorique qui s'est formé, en le précipitant, à l'état de chlorure argentique, par le moyen d'une dissolution argentique. Non seulement alors la perte indique la quantité du corps qui était combiné avec le chlore, et par suite la composition du chlorure, mais encore on peut d'après cela calculer aisément la quantité d'oxigène contenue dans l'oxide qui a été produit par la décomposition de l'eau, quand elle n'est point connue. En effet, le corps qui était uni au chlore ayant absorbé une quantité d'oxigène correspondante à l'hydrogène qui s'est combiné avec le chlore du chlorure, pour produire de l'acide hydrochlorique, la quantité de l'oxigène contenu dans l'oxide qui

a pris naissance, doit être à celle de chlore qu'on a trouvée, comme un atome d'oxigène est à un double atome de chlore.

La méthode analytique des chlorures solubles dans l'eau s'applique à la plupart d'entre eux, ainsi que la remarque en a déjà été faite. Cependant il s'en trouve quelques uns à l'égard desquels on doit suivre une autre marche. Ceux-là vont être successivement passés en revue.

Manière de séparer le chlore du phosphore, du sélénium et de l'arsenic. — Parmi les chlorures solubles dans l'eau on en compte plusieurs dans l'analyse desquels il est absolument nécessaire d'écarter ou de déterminer quantitativement l'oxide ou l'oxacide qui a été produit par la réaction, avant qu'on puisse précipiter le chlore, à l'état de chlorure argentique, en versant une dissolution argentique dans la liqueur. Ce cas est celui de plusieurs combinaisons de chlore avec des corps très-électronégatifs. Lorsque ceux-ci ont été convertis par l'eau en oxides ou en oxacides, il arrive souvent que l'addition d'un excès de dissolution argentique donne lieu à un précipité non seulement de chlorure argentique, mais encore d'une combinaison d'oxide argentique avec l'oxide ou l'oxacide qui a été produit. Cette combinaison est quelquefois très-peu soluble dans l'acide nitrique libre qu'on ajoute à la liqueur, et, dans d'autres cas, au contraire, elle s'y dissout avec la plus grande facilité. Lorsqu'on décompose par l'eau le chloride phosphoreux, le chloride phosphorique, le chloride sélénieux, le chlorure d'arsenic, le chloride arsenieux, etc., on n'a besoin que d'ajouter une suffisante quantité d'acide nitrique à la dissolution, après ou mieux avant l'addition de la dissolution argentique, pour que le précipité de chlorure argentique soit exempt de phosphate, de sélénite, d'arsenite ou d'arseniate argentique. Il suffit d'ajouter assez d'acide nitrique, même à la dissolution de chloride phosphoreux, pour empêcher que, lors-

qu'on y verse ensuite une solution de nitrate argentique, l'argent soit réduit par l'acide phosphoreux. En mêlant le chloride sélénieux avec de l'eau, une partie du sélénium se sépare, tandis que l'autre est convertie en acide sélénieux : on laisse digérer long-temps le sélénium mis à nu, parce qu'il retient un peu de chlore avec force, puis on le réunit sur un filtre pesé, et on en détermine la quantité. La liqueur filtrée contient de l'acide hydrochlorique et de l'acide sélénieux. On en précipite l'acide hydrochlorique à l'aide d'une dissolution de nitrate argentique, et on y ajoute ensuite de l'acide hydrochlorique pour enlever l'excès qu'on a mis d'oxide argentique; puis on détermine l'acide sélénieux à l'aide d'une dissolution de sulfite ammonique, en suivant la marche qui a été tracée p. 275.

Manière de séparer le chlore du soufre. — Quand on traite par l'eau les chlorures de soufre, une partie du soufre se sépare, et rend l'eau laiteuse, tandis que l'autre se convertit en acide hyposulfureux, qui, à son tour, se décompose en acide sulfureux et en soufre. Il s'écoule beaucoup de temps avant que la décomposition de l'acide hyposulfureux soit complète. Lorsqu'on veut, en versant une dissolution de nitrate argentique dans la liqueur séparée du soufre par la filtration, précipiter à l'état de chlorure argentique l'acide hydrochlorique qui s'y trouve, on obtient ordinairement un précipité brun, parce que, bien qu'on ait laissé l'eau agir pendant long-temps sur le chlorure de soufre, la liqueur contient encore de l'acide hyposulfureux non décomposé, dont la présence fait qu'en même temps que le chlorure argentique il se précipite aussi du sulfure d'argent. Il faut alors prendre ce mélange de chlorure argentique et de sulfure d'argent, et le faire digérer pendant long-temps avec de l'acide nitrique pur, de moyenne force, qui oxide le sulfure d'argent, sans attaquer le chlorure argentique. Cette méthode vaut

mieux que celle qui consisterait à verser sur le mélange encore humide de l'ammoniaque, qui dissoudrait le chlorure argentique et laisserait le sulfure d'argent; si on avait fait choix de cette dernière, on pourrait précipiter le chlorure argentique de la dissolution ammoniacale, en sursaturant celle-ci au moyen d'un acide. Dans une pareille analyse, la quantité du soufre ne peut être trouvée que par la perte.

La quantité du soufre peut être déterminée avec beaucoup plus de précision que celle du chlore, dans les chlorures de soufre. La meilleure méthode pour arriver à cette détermination, consiste, après avoir pesé le chlorure ainsi qu'il a été dit plus haut, à l'introduire dans un flacon contenant de l'acide nitrique fumant, et susceptible d'être parfaitement clos avec un bouchon de verre. Dès que la boule de verre est cassée, le chlorure de soufre se dissout dans l'acide, en peu de temps, avec beaucoup de facilité, et ordinairement sans laisser de soufre, à moins que celui-ci n'y soit en excès. Après avoir étendu la liqueur d'une quantité convenable d'eau, et avoir laissé le tout en digestion pendant quelque temps, on réunit sur un filtre le soufre qui a refusé de se dissoudre : on prend la liqueur filtrée, et on y verse une dissolution de chlorure barytique, qui précipite l'acide sulfurique produit pendant le cours de l'opération; d'après la quantité de sulfate barytique qu'on obtient, on calcule la quantité du soufre. Dans cette méthode, c'est par la perte qu'on trouve la quantité du chlore contenu dans le chlorure de soufre.

Manière de séparer le chlore du tellure. — Le chloride tellurique devient laiteux quand on y ajoute de l'eau, parce qu'il se sépare de l'oxide tellurique, dont l'acide hydrochlorique produit par la réaction ne dissout pas la moindre parcelle. Cependant si l'on ajoute à l'eau une suffisante quantité d'acide sulfurique étendu, l'oxide

tellurique reste dissous. On peut ensuite, en versant une dissolution de nitrate argentique dans la liqueur, précipiter, à l'état de chlorure argentique, l'acide hydrochlorique qui s'est formé; puis, après avoir filtré la liqueur, et avoir enlevé, par l'acide hydrochlorique, l'excès qu'on avait mis d'oxide argentique, y déterminer l'oxide tellurique par le moyen du sulfite ammonique.

Le chlorure tellurique dépose, quand on le traite par l'eau, un mélange de couleur grise, qui est composé de tellure métallique et d'oxide tellurique. Si l'on ajoute à l'eau une suffisante quantité d'acide sulfurique étendu, il ne reste que du tellure métallique très-divisé et noir, qu'on réunit sur un filtre pesé. L'acide hydrochlorique peut être précipité de la liqueur filtrée, à l'état de chlorure argentique, par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique, et, après avoir détruit l'excès d'oxide argentique, on détermine l'oxide tellurique dissous à l'aide du sulfite ammonique. On obtient alors autant de tellure qu'il s'en était séparé à l'état métallique, au commencement de l'expérience.

Manière de séparer le chlore du titane, de l'étain et de l'antimoine. — Il faut procéder d'une autre manière pour analyser les combinaisons du chlore avec le titane, l'étain et l'antimoine. Lorsqu'à une dissolution aqueuse de chlorure titanique ou de chlorure stannique, même après l'avoir acidifiée en y versant de l'acide nitrique, on ajoute une dissolution argentique, du stannate ou du titanate argentique, qui est peu soluble dans l'acide nitrique, se précipite en même temps que le chlorure argentique. C'est pourquoi il faut faire passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers la dissolution du chlorure stannique, afin de précipiter l'oxide stannique à l'état de sulfure stannique. Mais comme le sulfure stannique n'est pas précipité rapidement par le gaz sulfide hydrique, et ne l'est d'une manière complète que quand on met la liqueur

en digestion, ce qui pourrait volatiliser des traces d'acide hydrochlorique, on doit opérer la précipitation et la digestion dans une bouteille qui soit susceptible d'être bouchée. Lorsqu'au bout d'un long espace de temps tout le sulfure stannique s'est déposé, on le réunit sur un filtre, et on le détermine quantitativement, ainsi qu'il a été dit p. 199. Cela fait, on détermine la quantité du chlore dans la liqueur filtrée. Mais comme la dissolution pourrait contenir encore des traces de sulfide hydrique, il faut commencer par les détruire, parce qu'autrement, en versant une solution de nitrate argentique, le chlorure argentique qui se précipiterait serait mêlé avec du sulfure d'argent. Aussi, après avoir séparé le sulfure stannique par la filtration, ajoute-t-on à la liqueur un peu de dissolution de sulfate cuivrique. Le sulfide hydrique se trouve détruit par là, et il se précipite du sulfure de cuivre. On débarrasse la liqueur de ce sulfure en la filtrant, et on y ajoute une dissolution de nitrate argentique. D'après la quantité de chlorure argentique qui se précipite, on détermine combien il existait de chlore dans le chlorure qu'on a analysé.

La dissolution du chlorure titanique dans l'eau est un peu laiteuse : cet effet tient à une petite quantité d'acide titanique que met à nu la chaleur dégagée pendant le mélange du chlorure avec l'eau. On précipite d'abord l'acide titanique par l'ammoniaque, dont il faut éviter de mettre un excès; puis on laisse le tout reposer dans un lieu médiocrement échauffé jusqu'à ce que l'odeur de l'ammoniaque ne se fasse plus sentir, et on réunit ensuite l'acide titanique sur un filtre. On acidifie la liqueur filtrée, en y versant un peu d'acide nitrique, et on précipite le chlore, à l'état de chlorure argentique, par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique.

Si l'on avait à analyser du chloride antimonique, il faudrait ajouter à l'eau par laquelle on le décomposerait assez

d'acide tartrique pour que la liqueur restât claire après la décomposition. On précipiterait ensuite l'acide antimonique, à l'état de sulfure d'antimoine, par le moyen d'un courant de gaz sulfide hydrique, et l'on traiterait ce sulfure comme il a été dit p. 216 et 217. On ajouterait un peu d'une dissolution de sulfate cuivrique à la liqueur filtrée, pour détruire les dernières traces de sulfide hydrique, et, après avoir séparé le sulfure de cuivre par la filtration, on précipiterait le chlore à l'aide de nitrate argentique.

On analyse de la même manière le chlorure antimonique. Ici l'on a moins à craindre d'éprouver une perte pendant la décomposition par l'eau. C'est pourquoi la pesée et la dissolution dans l'eau peuvent être exécutées à la manière ordinaire, et l'on n'est point obligé de s'astreindre à leur égard aux règles et précautions que j'ai fait connaître précédemment.

Détermination du chlore dans les combinaisons insolubles. — Quelques chlorures sont insolubles dans l'eau; la plupart de ceux-là se dissolvent néanmoins dans les acides. C'est ce qui arrive à plusieurs combinaisons de chlorures métalliques avec des oxides métalliques. Lorsqu'on a une combinaison de ce genre à examiner, on la dissout dans un acide, on étend d'eau la dissolution, et on y verse une dissolution argentique, afin de déterminer l'acide hydrochlorique par la précipitation de chlorure argentique, comme lorsqu'il s'agit des chlorures solubles dans l'eau. L'acide nitrique est le dissolvant auquel on a recours ordinairement. Quand il dissout la combinaison à froid, nul inconvénient ne résulte de son emploi. Cependant, lorsque la dissolution n'a lieu qu'avec le concours de la chaleur, il peut arriver qu'une partie du métal qui est combiné avec le chlore soit oxidée par l'acide nitrique, et qu'une certaine quantité de chlore se dégage. Cet effet n'a lieu pourtant que dans un très-petit nombre de cas, dans ceux surtout où le chlorure a été évaporé jus-

qu'à siccité avec un grand excès d'acide nitrique, moyen à l'aide duquel on parvient à transformer un très-grand nombre de chlorures métalliques en nitrates. Si l'on a dissous la combinaison, par la digestion à chaud avec de l'acide nitrique, non pas concentré, mais étendu, dans un flacon bouché à l'éméri, qu'on débouche ce flacon après le refroidissement complet, et qu'on étende d'eau la liqueur, on obtiendra, en versant une dissolution de nitrate argentique dans cette dernière, la totalité du chlore à l'état de chlorure argentique.

Quelques chlorures métalliques insolubles dans l'eau ne se dissolvent pas non plus dans les acides étendus. Tels sont, par exemple, le chlorure argentique et le chlorure mercureux. Quand on veut déterminer exactement la quantité de l'argent dans une petite quantité de chlorure argentique, il faut chauffer celui-ci dans une atmosphère de gaz hydrogène; il se produit par là de l'argent métallique, tandis que du gaz chloride hydrique se dégage. On emploie à cet effet un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 3. Le chlorure argentique est introduit dans la boule *g*, et pesé avec elle. On dégage le gaz hydrogène à la manière ordinaire. Le chlorure métallique se convertit en argent, à une chaleur qui n'a pas besoin d'être très-élevée. Lorsqu'il ne s'échappe plus de gaz chloride hydrique, ce qu'on reconnaît à ce qu'il n'apparaît plus de vapeurs blanches quand on approche un tube de verre trempé dans l'ammoniaque de l'orifice du tube de verre de la boule *g*, on laisse refroidir le tout, et on pèse l'argent métallique.

On peut traiter de la même manière la plupart des chlorures métalliques dont les oxides se convertissent en métal quand on les chauffe dans une atmosphère de gaz hydrogène. Je ferai remarquer seulement qu'il faut une chaleur un peu plus forte pour réduire les chlorures métalliques, que pour opérer la réduction des oxides. Cependant parmi

les nombreux chlorures métalliques que l'on connaît, il n'y a guères que le chlorure plombique qu'on traite ainsi, lorsqu'à cause de son peu de solubilité on ne veut pas le dissoudre dans de l'eau.

On peut encore employer, pour décomposer le chlorure argentique, et y déterminer la quantité de l'argent, une autre méthode qui n'est cependant point aussi avantageuse. On le mêle, dans un petit creuset de porcelaine, avec le double de son poids de carbonate sodique, ou, ce qui vaut mieux, avec un poids double du sien d'un mélange de cinq parties de carbonate potassique et quatre parties de carbonate sodique. On chauffe le tout sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air. L'argent est déjà réduit complètement, avec dégagement de gaz carbonique, avant que l'alcali soit à l'état de fonte parfaite. Lorsqu'on n'aperçoit plus d'effervescence, on laisse refroidir le creuset, et on traite la masse par l'eau. L'argent reste très-divisé : on le réunit sur un filtre, on le lave, on le fait rougir, et on le pèse.

Cette méthode est employée avec beaucoup d'avantage quand il n'y a point nécessité d'introduire le chlorure dans une boule de verre. Elle est surtout avantageuse lorsque, dans une analyse, le chlorure argentique qu'on a obtenu ayant été fondu et ensuite pesé dans un creuset de porcelaine, on veut déterminer s'il est parfaitement pur. On le mêle alors avec du carbonate alcalin, on fait rougir le tout, et d'après la quantité d'argent qu'on obtient, il est facile de voir si le chlorure argentique sur lequel on a opéré avait ou non une composition exacte.

Pour décomposer le chlorure mercureux, il suffit de le mettre en digestion avec une dissolution de potasse pure. La liqueur séparée de l'oxide mercureux par la filtration contient le chlore à l'état de chlorure potassique. On acidifie la dissolution en y ajoutant de l'acide nitrique, puis on y verse une dissolution de nitrate argentique, afin de

précipiter le chlore à l'état de chlorure argentique. Il y aurait plusieurs manières d'arriver à la détermination du mercure contenu dans l'oxide mercureux qu'on a obtenu : cependant il vaut mieux prendre une nouvelle quantité de chlorure mercureux, la réduire en poudre, et la traiter par l'acide hydrochlorique et par une dissolution de chlorure stanneux, afin de déterminer la quantité du mercure métallique par le procédé qui a été décrit p. 140.

Décomposition des chlorures au moyen du gaz sulfide hydrique. — Plusieurs combinaisons insolubles dans l'eau et les acides du chlore avec des métaux que le gaz sulfide hydrique précipite complètement de leurs dissolutions à l'état de sulfures métalliques, peuvent être analysées de la manière suivante : On en prend une certaine quantité, que l'on réduit en poudre fine, et qu'on pèse ; on la mèle avec de l'eau, dans une bouteille susceptible d'être bouchée, et l'on fait passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers le mélange, jusqu'à ce qu'il cesse d'en absorber. Le métal se convertit par là en sulfure métallique, et le chlore en acide hydrochlorique, qui se dissout. On réunit le sulfure métallique sur un filtre, et on ajoute à la liqueur filtrée une dissolution de sulfate cuivrique, qui, en raison du sulfide hydrique dissous, précipite du sulfure de cuivre. Après avoir séparé ce sulfure par la filtration, on précipite le chlore de la liqueur par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique. On peut alors déterminer la composition de la substance d'après le sulfure métallique et le chlorure argentique qui ont été obtenus.

Il est nécessaire, dans cette opération, après avoir fait passer pendant quelque temps du gaz sulfide hydrique à travers le mélange, de remuer celui-ci afin que toutes les parties de la substance pulvérisée puissent entrer en contact avec le gaz. On reconnaît qu'il n'y a plus de sulfide hydrique absorbé quand, après avoir remué le mélange

pendant long-temps, il continue cependant encore à exhaler l'odeur de ce composé.

Décomposition des chlorures au moyen du sulfhydrate ammonique ou du sulfure barytique. — Les chlorures insolubles dans l'eau admettent encore un autre mode d'analyse, applicable également à ceux dont les métaux ne peuvent être précipités complètement que de dissolutions neutres, à l'état de sulfures métalliques, par les sulfures solubles, cas dans lequel sont le manganèse, le fer, le zinc et le cobalt. On pèse une certaine quantité du chlorure qu'on veut analyser, et on verse dessus du sulfhydrate ammonique, ou une dissolution soit de sulfure barytique, soit de tout autre sulfure soluble. Le mieux est d'exécuter l'opération dans une bouteille susceptible d'être bouchée, parce qu'alors on peut mettre le tout en digestion à une très-douce chaleur. Après avoir séparé par la filtration le sulfure métallique qui s'est produit, on prend la liqueur filtrée, qui contient du chlorure ammonique ou du chlorure barytique, avec l'excès qu'on a pu mettre de sulfhydrate ammonique ou de sulfure barytique; on la décompose, en y versant avec circonspection de l'acide sulfurique étendu, et ensuite on y ajoute une dissolution de sulfate cuivrique, pour détruire tout le sulfide hydrique qui s'y trouve dissous. Après la filtration, on précipite du chlorure argentique à l'aide d'une dissolution de nitrate argentique, et, d'après le poids du précipité, on détermine la quantité de chlore qui existait dans la substance qu'on a soumise à l'analyse.

Décomposition des chlorures au moyen de l'acide sulfurique. — La plupart des chlorures métalliques non volatils peuvent être, à l'état sec, traités comme les fluorures par l'acide sulfurique concentré, qui dégage le chlore sous la forme de gaz chloride hydrique. Après quoi, on détermine, d'après la quantité de sulfate qu'on obtient, celle du métal qui était combiné avec le chlore. Un très-grand nombre de ces chlorures métalliques ne sont décomposés

par l'acide sulfurique qu'avec l'assistance de la chaleur. D'autres lui résistent entièrement. Quelques uns, enfin, éprouvent de sa part une décomposition telle, qu'il n'est pas possible de recourir à ce moyen pour déterminer quantitativement le métal combiné avec le chlore. Le chlorure mercurique n'est point décomposé par l'acide sulfurique, même à chaud. Avec le secours de la chaleur, cet acide convertit le chlorure mercureux en chlorure et sulfate mercuriques, au milieu d'un dégagement d'acide sulfureux. Le chlorure d'or, traité par l'acide sulfurique à chaud, laisse de l'or métallique, tandis qu'il se dégage du chlore et du gaz chloride hydrique. Le chlorure stanneux désoxide l'acide sulfurique. Ceux des autres chlorures qui se rencontrent le plus souvent sont plus ou moins facilement convertis en sulfates par l'acide sulfurique, avec dégagement de gaz chloride hydrique. Le chlorure argentique est peut-être celui à l'égard duquel on obtient le plus difficilement cette transformation. Ce n'est qu'après avoir été traité à plusieurs reprises par l'acide sulfurique à chaud, qu'il se convertit enfin en sulfate argentique.

Manière de séparer les chlorures métalliques volatils de ceux qui ne le sont pas. — Plusieurs chlorures métalliques volatils forment avec les chlorures des métaux dont les oxides constituent des bases puissantes, des combinaisons doubles, dans lesquelles on ne parvient pas toujours à séparer par la chaleur les chlorures volatils de ceux qui ne le sont point. Bonnsdorf s'est servi de la méthode suivante pour analyser les sels doubles que le chlorure mercurique forme avec les chlorures métalliques. Son appareil était très-simple; il consistait en un petit matras, fabriqué avec un tube de verre d'un demi-pouce de diamètre; ce matras, long de six pouces, avait une boule à l'une de ses extrémités, et une dilatation en forme de boule au dessus; son extrémité ouverte était un peu effilée, de

manière que l'orifice eût environ trois lignes de diamètre.

L'analyse fut faite de la manière suivante, qui, bien que paraissant ne pouvoir conduire qu'à des résultats approximatifs, en donnait cependant de certains et exacts, quand l'opération était conduite avec soin : Après avoir introduit la combinaison dans l'appareil taré, et en avoir déterminé le poids, on garnissait l'orifice d'un bouchon de liége qui ne le fermât pas bien hermétiquement. On chauffait d'abord doucement la boule avec une lampe, pour chasser l'eau de cristallisation, qui se rassemblait à la partie supérieure du petit matras, dans le fond duquel la dilatation dont j'ai parlé l'empêchait de retomber. On enlevait cette eau avec du papier brouillard, ou bien on la volatilisait à l'aide d'une très-douce chaleur. Après son départ, il ne restait rien, ou tout au plus une couche à peine visible de chlorure mercurique à la partie inférieure du matras. Après avoir refermé l'orifice avec un bouchon, on chauffait de nouveau la boule, pour expulser complètement l'eau qui restait encore, et qu'on chassait aussi de la partie supérieure. En pesant l'appareil refroidi, on connaissait le poids de l'eau que contenait la combinaison. Le bouchon était alors remis en place comme auparavant, et, en chauffant plus fort, on sublimait le chlorure mercurique, dont la plus grande partie se rassemblait au dessous de la dilatation. Une nouvelle pesée de l'appareil refroidi n'a jamais fait voir qu'il se fût perdu aucune parcelle du sublimé. En coupant le matras entre la boule et la portion du tube où se trouve ce dernier, on peut aisément séparer les deux chlorures métalliques, et les peser chacun à part. Cependant, comme le chlorure mercurique peut encore retenir un ou quelques milligrammes d'eau, on l'en dépouille en le desséchant sur de l'acide sulfurique concentré. Quand le chlorure restant peut supporter d'être rougi à l'air, on le calcine dans la boule coupée du matras :

en le pesant avant et après, on s'assure qu'il contenait ou non encore une petite quantité de chlorure mercurique.

Manière de séparer le chlore du carbone. — Les combinaisons du chlore avec le carbone que l'eau ne peut dissoudre, sont soumises à un tout autre mode d'analyse que les chlorures dont il a été question jusqu'ici. On en prend une petite quantité qu'on pèse, et qu'on traite par l'oxide cuivrique, en suivant la marche qui sera tracée dans le cinquante-troisième chapitre : on détermine la quantité de l'acide carbonique qui se forme; elle sert à calculer celle du carbone; la quantité du chlore se connaît d'après la perte.

Les chlorures métalliques sont contenus en quantités souvent considérables, fréquemment aussi très-faibles, dans d'autres combinaisons que la nature nous offre, comme, par exemple, dans des fluorures, des arseniates, des phosphates, des carbonates et des silicates.

Séparation du chlore dans des combinaisons silicifères. — Lorsque des silicates contiennent des chlorures métalliques, et qu'ils sont susceptibles d'être décomposés par les acides, on les traite à froid par l'acide nitrique. Si la combinaison n'est décomposée par les acides qu'avec le secours de la chaleur, il faut la faire digérer avec ces réactifs dans une bouteille susceptible de recevoir un bouchon de verre. Ensuite on sépare par la filtration l'acide silicique qui a été mis en évidence, et on verse une dissolution de nitrate argentique dans la liqueur filtrée, pour en précipiter le chlore. Après avoir réuni le chlorure argentique sur un filtre, on précipite l'excès d'oxide argentique par le moyen de l'acide hydrochlorique; puis on détermine la quantité des autres bases encore existantes, en suivant les méthodes qui ont été exposées précédemment. Parmi celles de ces combinaisons qui existent dans la nature, se rangent les minéraux appelés sodalite, eudialite et pyrosmalite.

Si les combinaisons silicifères qui contiennent des chlorures métalliques ne sont point décomposables par les acides, il faut les faire rougir avec du carbonate alcalin. On traite la masse rougie par l'eau, qui dissout du carbonate alcalin et du chlorure potassique ou sodique. On sursature ensuite la dissolution avec de l'acide nitrique, et on précipite le chlore par la dissolution de nitrate argentique.

Séparation du chlore dans des fluorures, des arseniates, des phosphates et des carbonates. — Pour analyser les fluorures, les arseniates, les phosphates et les carbonates qui contiennent des chlorures métalliques, on en pèse une certaine quantité, que l'on dissout à froid dans de l'acide nitrique, quand la chose est praticable : on étend d'eau la liqueur, et on y verse de la dissolution de nitrate argentique. Il est bien, pour déterminer le chlore dans toutes ces combinaisons, d'en prendre à part une certaine quantité, dont le poids soit connu. Les fluorures doivent être dissous dans un vaisseau de platine, où on les étend d'eau, et on précipite le chlorure argentique par la dissolution de nitrate argentique. Quand il n'y a qu'une quantité extrêmement faible de fluorure, la combinaison peut être décomposée aussi dans un vaisseau en verre. Si cette combinaison ne contient que très-peu de chlorure métallique, et qu'il s'y trouve en même temps beaucoup d'acide phosphorique, dont on ne saurait obtenir la détermination avec une grande exactitude, il n'est pas possible de déterminer immédiatement la quantité du fluor. C'est ce qui arrive entre autres pour plusieurs variétés d'apatite. On consacre alors deux portions pesées de la combinaison à déterminer le chlore et les bases qui sont combinées, tant à l'état d'oxides, avec l'acide phosphorique, qu'à celui de métal, avec le fluor et le chlore. Une autre portion de la combinaison est ensuite rougie avec un excès de carbonate sodique, et traitée par l'eau

après la calcination; on obtient de cette manière une dissolution de phosphate et de fluorure sodiques, qu'on analyse comme il a été dit pag. 447.

Détermination du gaz chlore. — On éprouve des difficultés extrêmes à déterminer en volume le gaz chlore libre, parce qu'il est dissous tant par l'eau que par le mercure, et qu'on ne peut en conséquence l'emprisonner ni par l'un ni par l'autre de ces deux liquides. Le mieux, quand on veut déterminer quantitativement ce gaz à l'état de liberté, c'est de le faire passer, à mesure qu'il se dégage, dans de l'ammoniaque étendue d'eau. Une portion de l'ammoniaque se décompose, et il se produit du chlorure ammonique, tandis que du gaz nitrogène se dégage. Il faut veiller à ce que le chlore afflue avec toute la lenteur possible, afin que la décomposition soit complète, et que du chlore gazeux ne se mêle point avec le gaz nitrogène. La meilleure méthode consiste à verser l'ammoniaque dans une bouteille d'une assez grande capacité, et à fermer celle-ci avec un bouchon de liége que traverse le tube qui amène le gaz chlore. Le bouchon ne doit pas fermer hermétiquement, afin que le gaz nitrogène puisse s'échapper. Il est nécessaire que l'ammoniaque soit en excès, pour qu'il ne se forme pas de chloride nitreux. Lorsque le dégagement du chlore a cessé, on chasse par du gaz acide carbonique tout celui qui peut exister dans la bouteille de dégagement et dans le tube conducteur, afin qu'il se transforme aussi en chlorure ammonique. L'expérience peut être faite dans un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 4, et qui sert à l'absorption du gaz sulfide hydrique par les dissolutions métalliques. Quand elle est terminée, on acidifie la dissolution ammoniacale, en y ajoutant de l'acide nitrique, et on précipite le chlore, à l'état de chlorure argentique, par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique.

Détermination de l'acide chlorique dans des chlorates.

— Quant à ce qui concerne les degrés d'oxidation du chlore et leurs combinaisons avec des bases, il est souvent très-difficile d'en faire l'analyse. Pour déterminer, dans les chlorates, la quantité de chlore que contient l'acide et celle de métal qui existe dans l'oxide, le mieux est de soumettre une quantité pesée du sel à une calcination prolongée : le chlorate se convertit en chlorure métallique, pendant que du gaz oxigène se dégage. Si le sel ne contient pas d'eau de cristallisation, on peut aisément calculer sa composition d'après la quantité de chlorure métallique qu'on obtient. On pourrait aussi déterminer celle de l'acide chlorique par le volume du gaz oxigène qui se dégage.

Détermination de l'acide chloreux dans les chlorites.— L'analyse des chlorites est plus importante sous le point de vue technologique. Il arrive surtout fréquemment qu'on est obligé d'analyser des dissolutions de chlorites sodique et potassique, mêlés avec du chlorure potassique et du chlorure sodique, mais plus particulièrement des dissolutions de chlorite calcique, mêlé avec du chlorure et de l'hydrate calciques, combinaison vulgairement appelée chlorure de chaux, parce qu'on fait un grand emploi de ces substances comme moyens de blanchiment et de détruire les miasmes, et que par conséquent on a intérêt de savoir à combien s'élève la quantité de chlore qu'elles dégagent lorsqu'on les traite par des acides. Quant à ce qui concerne l'analyse du chlorure de chaux, ou plutôt la détermination du chlore qu'un poids quelconque de chlorure de chaux donne lorsqu'on le met en contact avec des acides, Gay-Lussac a fait connaître pour cela une méthode qui satisfait aux besoins des arts. Elle consiste à broyer une quantité pesée de chlorure de chaux avec une quantité déterminée d'eau, et à s'en servir pour décolorer une certaine quantité d'une dissolution sulfurique d'indigo étendue d'eau : le plus ou moins de dissolution d'indigo décolorée détermine la quantité de chlore que l'acide sulfurique de cette dissolution dé

gage du chlorure de chaux. Cependant, lorsqu'on n'opère pas avec la circonspection convenable, cette méthode donne souvent des résultats incertains. En effet, la dissolution d'indigo étendue d'eau change quand on la garde long-temps ; quelquefois aussi il se perd un peu de chlore, que l'acide sulfurique de la dissolution d'indigo dégage avant que l'indigo ait été décoloré. C'est ce qui arrive quand on opère le mélange avec beaucoup de lenteur. Le résultat dépend donc du plus ou moins de promptitude avec laquelle on mêle les deux liqueurs ensemble.

Ces motifs ont conduit Marezeau à donner une autre méthode de déterminer, pour l'usage des arts, la quantité de chlore que les acides dégagent du chlorure de chaux. Sa méthode consiste à broyer un poids quelconque de cette substance avec une quantité connue d'eau, et à verser peu à peu avec circonspection le mélange dans une dissolution étendue de nitrate mercureux, dont on connaît la quantité de mercure, et à laquelle on ajoute un excès d'acide hydrochlorique étendu; on continue à agir ainsi jusqu'à ce que le précipité de chlorure mercureux produit par l'acide hydrochlorique ait entièrement disparu. Le chlorure mercureux, dont on connaît la quantité d'après celle de la dissolution de nitrate mercureux, exige autant de chlore qu'il en contient déjà pour se convertir en chlorure mercurique et se dissoudre dans l'eau.

Lorsque le chlorure de chaux ne consiste qu'en chlorite calcique, mêlé avec la quantité de chlorure calcique qui doit se produire pendant sa préparation, la manière la plus exacte de déterminer, dans des analyses scientifiques, la quantité de chlore que les acides en dégagent, consiste à en peser une certaine quantité, à le décomposer par de l'acide sulfurique étendu, dans un appareil convenable, et à faire passer dans de l'ammoniaque étendue le gaz chlore qui est mis en liberté : on sursature ensuite l'ammoniaque avec de l'acide nitrique, et l'on y ajoute une dissolution de

nitrate argentique, afin de précipiter tout le chlore à l'état de chlorure argentique. On peut se servir pour cela d'un appareil semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 4; mais il n'est pas nécessaire de mettre en communication avec la bouteille de dégagement un aussi grand nombre de flacons contenant de l'ammoniaque. On peut également se servir ici d'une dissolution de carbonate ammoniacal pour obtenir un dégagement d'acide carbonique qui chasse de l'appareil les dernières portions de gaz chlore, et les fasse absorber par l'ammoniaque; il faut seulement avoir soin que la bouteille de dégagement contienne toujours un excès d'acide sulfurique.

Cette méthode d'analyse ne peut cependant point être mise en usage lorsque le chlorure de chaux contient du chlorate calcique. Or, ce cas a lieu très-souvent, surtout lorsqu'on n'a pas évité toute application de chaleur en préparant le chlorure, et que l'hydrate calcique a été traité par un excès de chlore.

Manière de séparer les chlorates des chlorures. — Lorsqu'une liqueur contient à la fois un chlorate et un chlorure, et qu'on veut déterminer la quantité de chacun de ces deux corps, on y parvient sans peine, pourvu qu'il n'y ait pas en même temps de chlorite. Si la dissolution ne contient pas de base libre, on ajoute à la liqueur une dissolution de nitrate argentique, qui ne précipite que le chlore du chlorure, à l'état de chlorure argentique, d'après le poids duquel on calcule aisément combien ce chlorure contenait de chlore. Maintenant, en évaporant une autre portion de la liqueur jusqu'à siccité, faisant rougir le résidu, le redissolvant dans de l'eau ou de l'acide nitrique très-étendu, et versant une dissolution de nitrate argentique dans la dissolution, on précipite, à l'état de chlorure argentique, tant le chlore du chlorure que celui du chlorate. Il suffit alors de déterminer la quantité du chlore contenu dans le chlorure argentique, et d'en déduire celle qu'on

sait déjà exister de chlore dans le chlorure de la combinaison; on parvient ainsi à connaître combien le chlorate contient de chlore, et il est facile de calculer ensuite la quantité de l'acide chlorique.

L. BROME.

Détermination du brome. — La meilleure marche à suivre pour déterminer quantitativement le brome dans ses combinaisons avec des métaux, consisterait, la plupart du temps, à peser une certaine quantité du bromure, à décomposer ce sel par l'acide sulfurique, aidé du concours de la chaleur, à déterminer la quantité du métal d'après celle de sulfate qu'on obtiendrait, et ensuite celle du brome d'après la perte. Comme il se dégage du gaz bromide hydrique, de l'acide sulfureux et du brome, pendant la décomposition des bromures métalliques par l'acide sulfurique, la décomposition doit être exécutée, non dans un creuset de platine, mais dans une capsule de porcelaine. Cependant il est quelques bromures, comme, par exemple, le bromure mercurique, qui ne sont point décomposés par l'acide sulfurique.

Il y a encore une autre manière de déterminer la quantité du métal dans des bromures métalliques. Si la combinaison est soluble dans l'eau ou dans les acides étendus, et que les bases soient précipitables de la dissolution acide par le gaz sulfide hydrique, ou de la dissolution neutre par le sulfhydrate ammonique, on peut aussi recourir à ces réactifs pour séparer les métaux du brome et les déterminer ensuite quantitativement. Quand, au contraire, la combinaison ne se dissout point dans l'eau ou dans les acides, on peut souvent s'y prendre de la manière suivante pour déterminer la quantité de la base : On prend une portion de la combinaison, on la pèse, on la fait rougir avec du carbonate potassique ou sodique, et on traite la masse rougie par l'eau. Celle-ci dissout du bromure po-

tassique ou du bromure sodique, ainsi que l'excès qu'on a mis de carbonate alcalin, tandis que les métaux restent à l'état d'oxides métalliques, lorsque ceux-ci sont insolubles dans une dissolution de carbonate alcalin.

Cependant, en suivant ces méthodes, on ne trouve la quantité du brome que par la perte. Mais on peut aussi la déterminer immédiatement lorsqu'il s'agit de bromures solubles dans l'eau, attendu que le brome donne des combinaisons insolubles, non-seulement avec l'argent, mais encore avec plusieurs autres métaux. La dissolution de nitrate argentique est le réactif qui convient le mieux pour déterminer quantitativement le brome dans des bromures métalliques solubles. Le bromure argentique qu'on obtient est traité de même que le chlorure argentique qui a été précipité par une dissolution de nitrate argentique (p. 135). Il faut aussi, dans la précipitation de ce bromure, observer les mêmes précautions que dans celle du chlorure.

La détermination du brome dans les bromures volatils, liquides et solides, peut être obtenue par les mêmes moyens que celle du chlore dans les chlorures volatils (p. 453).

Manière de séparer le brome du chlore. — Les bromures se rencontrent toujours dans la nature associés avec des chlorures. Cependant on ne connaît point encore jusqu'à présent de méthode bien exacte pour séparer quantitativement le brome et le chlore l'un de l'autre, dans leurs combinaisons.

D'après Sérullas, lorsque du brome est combiné avec du chlore, on parvient à séparer assez exactement ces deux corps l'un de l'autre par le moyen de l'éther. On sursature la combinaison avec du chlore, de manière qu'il y en ait un excès, puis on agite la liqueur avec un volume d'éther égal au sien. Ce menstrue dissout une combinaison de brome et de chlore, tandis qu'une portion du chlore se convertit en acide hydrochlorique, qui reste dans la liqueur. On retire cette der-

nière au moyen d'un entonnoir à robinet, et on agite l'éther peu à peu avec de petites quantités d'eau. Tant qu'il contient du chlore, il ne se forme que de l'acide hydrochlorique, sans nulle trace d'acide hydrobromique. On reconnait de suite que ce dernier commence à se former, en ajoutant un peu de dissolution de chlore, qui le décompose et donne à l'eau une couleur un peu foncée. Cependant il ne faut pas laisser l'éther trop long-temps en contact avec le brome, parce qu'alors il extrait ce dernier sous la forme d'acide hydrobromique, quoique le chlorure de brome ne soit pas décomposé par l'eau.

Lorsqu'on a des mélanges de chlorures et de bromures, tels que ceux qui existent dans les résidus de l'évaporation des eaux salées ou de certaines eaux minérales, on les introduit, après les avoir mêlés avec une égale quantité de suroxide de manganèse en poudre, dans une petite cornue tubulée, munie d'un récipient contenant un peu d'eau. On met dans la cornue de l'acide sulfurique en excès, après avoir mêlé cet acide avec environ un cinquième d'eau, puis on chauffe la cornue. Le chlorure de brome, dans lequel domine plus ou moins l'un de ses principes constituans, se condense dans le récipient, qu'on a soin de refroidir, et se dissout dans l'eau qui s'y trouve. La cessation de l'apparition des vapeurs rutilantes annonce que l'opération est terminée. On ajoute au produit un volume d'éther presque égal à celui de l'eau qui a été employée pour dissoudre le chlorure de brome, on agite le mélange, et on sépare l'eau, qui contient l'acide hydrochlorique produit par l'éther. On répète le lavage chaque fois avec une petite quantité d'eau seulement.

Le brome reste dans l'éther. Pour en déterminer la quantité, on pourrait le traiter par une dissolution d'hydrate potassique, évaporer la dissolution jusqu'à siccité, ensuite faire rougir le résidu sec, afin de convertir le bromate potassique qu'il contient en bromure potassique. Il faudrait

ensuite dissoudre ce dernier dans de l'eau, sursaturer la dissolution étendue avec de l'acide nitrique étendu, et précipiter le brome, à l'état de bromure argentique, par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique.

Quoique tout le chlore du chlorure de brome soit converti en acide hydrochlorique dans cette opération, on n'obtient cependant pas exactement la quantité de ce corps que contient la combinaison, lorsqu'on le calcule d'après le chlorure argentique que la dissolution de nitrate argentique a précipité de l'eau de lavage. Suivant Sérullas, on obtient de cette manière un quart moins de chlore qu'on ne devrait réellement en obtenir. Ce phénomène doit être attribué à la perte qu'on ne saurait éviter en opérant sur un corps aussi volatil que le chlorure de brome. Il reste aussi un peu d'acide hydrochlorique dans l'éther. C'est pourquoi, pour arriver à un résultat qui se rapproche davantage de la vérité, il faut augmenter d'un tiers ou d'un quart la quantité du chlorure argentique.

Si la combinaison de chlorures et de bromures qu'on se propose d'examiner contient une très-grande proportion des premiers, de manière qu'en l'analysant on obtienne un chlorure de brome avec excès de chlore, l'acide hydrochlorique que l'on sépare par le lavage, peut contenir du chlore à l'état de liberté. Il est donc toujours bon de le sursaturer avec une dissolution d'hydrate potassique, d'évaporer la liqueur jusqu'à siccité, et de faire rougir le résidu sec, afin que le chlorate potassique, s'il avait pu s'en former, se convertisse en chlorure potassique. On dissout ensuite la masse sèche, on sursature la dissolution avec de l'acide nitrique, et on en précipite le chlore, à l'état de chlorure argentique, par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique.

LI. IODE.

Détermination de l'iode. — La plupart du temps la dé-

termination quantitative de l'iode, dans les iodures métalliques, peut être obtenue par le moyen de l'acide sulfurique, de la même manière que celle du brome dans les bromures métalliques. Comme il se dégage de l'acide sulfureux et de l'iode pendant la décomposition des iodures métalliques par l'acide sulfurique, il ne faut pas se servir de vaisseaux en platine pour exécuter l'opération. D'après la quantité de sulfate qu'on obtient, on calcule la quantité du métal; celle de l'iode se déduit de la perte. Quelques iodures métalliques, l'iodure mercurique entre autres, ne sont point décomposés par l'acide sulfurique.

Quand les iodures métalliques sont solubles dans l'eau ou dans les acides, on parvient aisément à séparer l'iode des métaux qui sont susceptibles d'être précipités d'une dissolution acide par le gaz sulfide hydrique ou d'une dissolution neutre par le sulfhydrate ammonique. Les iodures métalliques insolubles dans l'eau peuvent être décomposés par la calcination avec du carbonate potassique ou sodique. En traitant la masse calcinée par l'eau, il se dissout de l'iodure potassique ou de l'iodure sodique, avec l'excès du carbonate alcalin qu'on a employé, et le métal reste sans être dissous, à l'état d'oxide, quand celui-ci est insoluble dans la dissolution de carbonate alcalin.

Comme l'iode forme avec un très-grand nombre de métaux des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau, on peut recourir aux dissolutions de plusieurs oxides métalliques pour le précipiter de ses combinaisons solubles, et en calculer ensuite la quantité d'après celle de l'iodure insoluble qu'on obtient ainsi. Cependant on ne sait pas encore bien exactement quelle est la dissolution métallique qui convient le mieux pour cela. Ordinairement on emploie celle de nitrate argentique. Il faut alors mettre en pratique, pour la précipitation de l'iodure argentique, et pour la fusion du précipité, les mêmes précautions que j'ai prescrit de prendre à l'égard du chlorure argentique (p. 136).

Du reste il importe de remarquer que beaucoup d'iodures métalliques insolubles dans l'eau ne sont cependant pas dépourvus de toute solubilité dans ce menstrue dès qu'il tient des sels en dissolution.

Manière de séparer l'iode du chlore. — L'éther ne sépare pas l'iode du chlore aussi bien que le brome de ce dernier; car lorsque la liqueur qui contient du chlorure d'iode est fort étendue avant qu'on l'agite avec de l'éther, celui-ci, après l'agitation, tient en dissolution du chlore sursaturé d'iode, tandis qu'il y a dans le liquide aqueux un mélange d'acide iodique et d'acide hydrochlorique.

La méthode ordinaire pour séparer l'iode du chlore, quand la combinaison est soluble dans l'eau, consiste à verser une dissolution de nitrate argentique dans la liqueur neutre ou acide, à précipiter simultanément de cette manière du chlorure et de l'iodure argentiques, et à mettre le précipité en digestion avec de l'ammoniaque, qui dissout le chlorure argentique, en laissant l'iodure. On réunit ce dernier sur un filtre, et on en détermine la quantité. Prenant ensuite la liqueur ammoniacale filtrée, on en précipite le chlorure argentique par le moyen d'un excès d'acide quelconque.

Cependant, il est souvent mieux, avant d'employer le nitrate argentique, d'ajouter un excès d'ammoniaque à la dissolution des combinaisons qui contiennent des chlorures et des iodures, afin de voir s'il n'y a pas dans la liqueur des substances qui puissent être précipitées par l'ammoniaque. On verse ensuite la dissolution de nitrate argentique dans cette liqueur, pour précipiter l'iodure argentique, après la séparation duquel on précipite à son tour le chlorure argentique par le moyen d'un acide.

La méthode de séparer le chlorure argentique de l'iodure argentique par l'ammoniaque donne néanmoins des résultats qui ne peuvent s'approcher de la vérité que de loin, parceque l'iodure argentique n'est point absolument

insoluble dans l'ammoniaque. C'est pourquoi il convient de ne pas employer un trop grand excès d'ammoniaque pour opérer la dissolution du chlorure argentique.

Une autre méthode de séparer l'iode du chlore, lorsque la combinaison qui les renferme est soluble dans l'eau, a été proposée par Balard et Soubeiran. Elle consiste à convertir l'iode en iodure cuivreux. Ce sel n'est point soluble dans l'eau, qui dissout, au contraire, le chlorure cuivrique produit en même temps que lui. Lorsqu'on mêle avec une dissolution de sulfate cuivrique un iodure soluble dans l'eau, par exemple de l'iodure potassique ou de l'iodure sodique, il ne se forme pas d'iodure cuivrique, attendu que ce sel paraît ne point exister; il se produit seulement de l'iodure cuivreux, ce qui fait que la moitié de l'iode devient libre, et reste en dissolution dans la liqueur, qui prend par là une couleur brune. Pour précipiter la totalité de l'iode, sous la forme de chlorure cuivreux, à la dissolution de l'iodure métallique on ajoute, d'après Berzelius, une dissolution d'une partie de sulfate cuivrique cristallisé et de deux parties et un quart de sulfate ferreux, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Le métal contenu dans la dissolution, et qui était combiné avec de l'iode, se convertit par là en sulfate, tandis que le sulfate ferreux se transforme en sulfate ferrique, aux dépens d'une portion de l'oxide cuivrique, dont le cuivre s'unit avec la quantité d'iode qui serait restée dissoute dans la liqueur si l'on s'était contenté de verser dans cette dernière une dissolution cuivrique sans addition de dissolution ferreuse. On réunit sur un filtre et on lave l'iodure cuivreux insoluble qui s'est produit : puis on le fait sécher, et on en détermine le poids, d'après lequel on calcule ensuite la quantité de l'iode. Le chlorure, s'il y en avait, reste indécomposé dans la dissolution. On précipite ensuite le chlore par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique.

Manière de séparer l'iode du brome. — Lorsque les combinaisons qui contiennent ces deux corps sont solubles, on peut les séparer l'un de l'autre à l'aide des mêmes moyens que ceux dont on se sert pour dégager l'iode du chlore. En versant une dissolution de nitrate argentique dans la liqueur, pour précipiter à la fois du bromure et de l'iodure argentiques, et séparant ensuite ces deux corps l'un de l'autre par l'ammoniaque, les résultats auxquels on arrive sont plus inexacts encore que ceux qu'on obtient lorsqu'on veut séparer ainsi le chlorure argentique de l'iodure argentique, parce que le bromure argentique est moins soluble dans l'alcali volatil, que ne l'est le chlorure argentique.

La séparation du brome et de l'iode peut, comme celle du chlore et de l'iode, être effectuée au moyen du sulfate cuivrique et du sulfate ferreux ; car les bromures ne se décomposent pas plus que ne font les chlorures, quand on a recours à cette méthode.

LII. NITROGÈNE.

Détermination du nitrogène. — La détermination quantitative du nitrogène, comme gaz, ne se présente à exécuter que dans les cas où il s'agit de le séparer d'autres gaz. Ordinairement on fait absorber par différens réactifs les autres gaz qui l'accompagnent, après quoi on détermine son volume. Les précautions qu'il faut observer en exécutant cette opération, ne seront développées que dans le chapitre suivant, où je ferai connaître aussi comment on doit s'y prendre pour analyser les mélanges du gaz nitrogène et du gaz oxigène, par exemple, l'air atmosphérique.

Détermination de l'acide nitrique. — De tous les degrés d'indication du nitrogène, l'acide nitrique est sans contredit le plus important. La détermination quantita-

tive de cet acide entraîne des difficultés dans beaucoup de circonstances. Lorsqu'il existe dans une liqueur qui ne contient pas d'autre acide que lui, on en détermine très-exactement la quantité de la manière suivante : On ajoute de la dissolution d'hydrate barytique (eau de baryte) à la liqueur, jusqu'à ce qu'elle bleuisse le papier de tournesol rouge. Ordinairement on enlève l'excès de baryte qu'on a mis ainsi, en faisant passer un courant de gaz acide carbonique à travers la dissolution. Il se précipite par là du carbonate barytique, dont une faible quantité reste cependant dissoute à la faveur de l'acide carbonique excédant; c'est pourquoi il faut chauffer la liqueur après l'avoir fait traverser par le courant gazeux. On sépare ensuite le carbonate barytique par la filtration. La liqueur filtrée ne contient plus que du nitrate barytique. On l'évapore jusqu'à siccité, avec ménagement et à une douce chaleur, puis on détermine le poids du sel sec, d'après lequel on calcule la quantité de l'acide nitrique.

Cependant il vaut mieux procéder de la manière suivante : A la liqueur dans laquelle se trouve l'acide nitrique, on ajoute une suffisante quantité d'hydrate barytique, puis on l'évapore lentement jusqu'à siccité, sans préalablement précipiter par le gaz acide carbonique la baryte qui a pu être mise en excès. Celle-ci est complètement convertie en carbonate barytique par l'acide carbonique de l'air atmosphérique. On verse ensuite de l'eau sur la masse sèche, et on sépare le carbonate barytique par la filtration. On peut alors évaporer jusqu'à siccité la liqueur filtrée, qui n'est qu'une dissolution de nitrate barytique, et d'après le poids du résidu, déterminer la quantité de l'acide nitrique : mais il est mieux de précipiter la baryte de la dissolution, en ajoutant à celle-ci de l'acide sulfurique étendu. On calcule ensuite la quantité du nitrate barytique d'après le poids du sulfate barytique qu'on obtient, ce à quoi on parvient très-aisément, parce que

ce dernier est au nitrate barytique de la dissolution, comme le poids atomique du sulfate barytique à celui du nitrate barytique. On calcule ensuite la quantité de l'acide nitrique d'après celle du nitrate barytique.

Il faut avoir soin, en évaporant la liqueur qui tient le nitrate barytique en dissolution, de ne pas trop chauffer sur la fin, afin de ne point détruire une partie de l'acide nitrique.

On peut s'y prendre aussi d'une autre manière pour déterminer l'acide nitrique dans une dissolution : on ajoute à celle-ci une quantité pesée d'oxide plombique, et l'on évapore le tout jusqu'à siccité. La masse desséchée avec circonspection indique, après qu'on l'a pesée, quelle est la quantité de l'acide nitrique. Cependant cette méthode ne donne point un résultat aussi exact que celle qui consiste à déterminer l'acide nitrique par le moyen de la baryte. Cet acide forme avec l'oxide plombique plusieurs soussels, qui sont insolubles dans l'eau, et que par conséquent on ne peut pas bien séparer des quantités, à la vérité peu considérables, de carbonate plombique qui, pendant l'évaporation, ont pu se produire dans l'oxide plombique mis en excès. Avec la baryte, au contraire, l'acide nitrique ne donne pas de soussels, mais seulement un sel neutre, qui est soluble dans l'eau.

Manière de séparer l'acide nitrique des bases. — Quand l'acide nitrique est combiné avec des bases, on décompose les nitrates par l'acide sulfurique, dans un creuset de platine, et on volatilise l'acide nitrique et l'excès d'acide sulfurique à l'aide d'une faible chaleur rouge. On détermine ensuite la quantité de la base d'après le poids du sulfate qu'on obtient, et la perte indique celle de l'acide nitrique. On conçoit qu'en opérant ainsi, il faut que le sulfate soit de nature à ne pas perdre son acide par la calcination.

Quand on fait rougir les nitrates, ils laissent la plupart du temps de l'oxide pur après la calcination; la perte in-

dique alors la quantité de l'acide nitrique, quand le sel ne contient pas d'eau de cristallisation. Les combinaisons de l'acide nitrique avec les oxides des métaux proprement dits, n'exigent pas, pour se convertir en oxides, un aussi haut degré de chaleur que celles avec les alcalis et les terres alcalines. On ne parvient à décomposer ces dernières qu'à l'aide d'une calcination très-violente, et lorsque l'opération s'exécute à l'air libre, les bases mises à nu absorbent promptement de l'acide carbonique.

Cependant on peut s'y prendre d'une autre manière pour séparer les bases de l'acide nitrique, et alors, dans certains cas, on parvient à déterminer ce dernier immédiatement. Lorsque l'acide nitrique est uni à un oxide métallique avec lequel il forme un sel soluble dans l'eau, t que l'oxide peut être complètement précipité de la dissolution du sel, à l'état de sulfure métallique, par le moyen du gaz sulfide hydrique, on emploie ce dernier réactif pour séparer la base de l'acide. La liqueur séparée du sulfure métallique par la filtration, contient alors la totalité de l'acide nitrique, avec un peu de sulfide hydrique dissous. On y verse un excès de dissolution d'hydrate barytique, et l'on procède ensuite exactement comme il a été dit plus haut. En évaporant le tout jusqu'à siccité, la baryte qu'on a mise en excès se combine avec de l'acide carbonique. Dans le même temps aussi, la petite quantité de sulfure barytique auquel le sulfide hydrique dissous avait donné naissance, se transforme, par l'effet de l'oxidation, en hyposulfite et en sulfate barytiques. Lorsqu'ensuite on verse de l'eau sur la masse sèche, il n'y a que le nitrate barytique qui se dissolve. On ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution, et, d'après le poids du sulfate barytique qu'on obtient, on calcule la quantité de l'acide nitrique.

Quand l'acide nitrique se trouve combiné avec un oxide métallique susceptible d'être complètement précipité de

sa dissolution par le gaz sulfide hydrique, à l'état de sulfure métallique, mais que la combinaison est insoluble dans l'eau, ce qui arrive à un grand nombre de sousnitrates, on peut mêler le sel avec de l'eau, et faire passer un courant de gaz sulfide hydrique à travers le mélange, jusqu'à ce que celui-ci cesse d'en absorber. Le mieux alors est d'effectuer le mélange dans une bouteille dont l'orifice puisse être fermé avec un bouchon de verre. Quand on a fait long-temps passer de gaz sulfide hydrique à travers ce mélange, et qu'il en exhale encore fortement l'odeur après qu'on a éloigné l'appareil du dégagement, on bouche la bouteille, et on l'agite pendant quelque temps, afin de décomposer les portions de combinaison qui auraient pu échapper à l'action du gaz. Si, à l'ouverture de la bouteille, le liquide a encore une forte odeur de sulfide hydrique, la décomposition est complète. Dans le cas contraire, il faut faire passer de nouveau du gaz dans la liqueur. Le liquide séparé du sulfure métallique par la filtration, et qui contient l'acide nitrique, est ensuite traité d'après la méthode que j'ai prescrit de suivre lorsqu'on décompose les nitrates solubles dans l'eau.

On peut aussi analyser les nitrates insolubles dans l'eau d'après la méthode suivante, que Mitscherlich le jeune a fait connaître le premier. On pèse une certaine quantité du sel qu'on veut examiner, on verse dessus une dissolution de sulfure barytique, et on laisse le tout en digestion dans une bouteille susceptible de recevoir un bouchon. On réunit sur un filtre le sulfure métallique qui s'est produit, et, à travers la liqueur filtrée, qui contient du nitrate barytique, avec le sulfure barytique mis en excès, on fait passer un courant de gaz acide carbonique, par le moyen duquel on convertit en carbonate barytique le sulfure, dont la décomposition donne lieu à un dégagement de gaz sulfide hydrique. Cependant cette décomposition ne s'opère qu'avec beaucoup de lenteur, et

souvent elle exige qu'on laisse le courant de gaz acide carbonique en activité pendant vingt-quatre heures. Il est bon d'évaporer ensuite le tout jusqu'à siccité, et de traiter le résidu sec par l'eau, qui ne dissout que le nitrate barytique, dont on détermine la quantité, en procédant comme il a été dit ci-dessus.

Lorsqu'on met en usage, soit cette méthode, soit aussi les précédentes, il est nécessaire que le sulfate insoluble dans l'eau ait été réduit en poudre aussi fine que possible avant qu'on le pèse, parce qu'autrement il pourrait arriver que des portions de ce sel échappassent à l'action du gaz sulfide hydrique ou du sulfure barytique.

Si le nitrate qu'on veut analyser contient un oxide métallique que le gaz sulfide hydrique ne puisse pas précipiter complètement d'une dissolution neutre à l'état de sulfure métallique, et qui ne soit susceptible de l'être que par les sulfures solubles des métaux des alcalis et des terres, ce qui est le cas des oxides du manganèse, du fer, du zinc et du cobalt, on prend la dissolution de ce sel, ou, s'il n'est pas soluble, un poids déterminé de sa poudre, et on la traite par une dissolution de sulfure barytique, en suivant la marche qui a été tracée précédemment.

Lorsqu'on se propose d'analyser une combinaison soluble dans l'eau de l'acide nitrique avec une base que l'hydrate barytique puisse précipiter complètement de la dissolution, ce qui arrive à la plupart des oxides métalliques, la marche à suivre pour trouver la quantité de l'acide nitrique est plus simple. On pèse une certaine quantité de sel, on le met en digestion avec un excès de dissolution d'hydrate barytique, et on fait ensuite bouillir le mélange. Puis on évapore le tout, avec lenteur et ménagement, jusqu'à siccité, et on traite le résidu sec par l'eau, qui ne dissout que du nitrate barytique, laisant de côté du carbonate barytique, avec la base que la baryte a précipitée.

Quand on veut analyser les dissolutions des nitrates

barytique et strontianique, on les décompose d'abord par l'acide sulfurique, afin de calculer la quantité de la base d'après celle qu'on obtient de sulfate barytique ou strontianique. On verse ensuite de la dissolution d'hydrate barytique dans la liqueur filtrée, pour la débarrasser de l'acide sulfurique qui a été mis en excès, puis on détermine l'acide nitrique par le procédé dont j'ai déjà parlé plusieurs fois.

Les méthodes décrites jusqu'ici peuvent servir à déterminer immédiatement, dans la plupart des nitrates, non-seulement la quantité de la base, mais encore celle de l'acide nitrique. Lorsque ces sels contiennent de l'eau de cristallisation, la perte indique à combien elle se monte.

Il n'y a que quelques nitrates dans lesquels la quantité de l'acide nitrique ne puisse pas être déterminée d'une manière immédiate, et ne puisse l'être que par la perte. C'est là le cas, par exemple, des combinaisons de l'acide nitrique avec les alcalis. Il faut décomposer ces sels au moyen de l'acide sulfurique; d'après la quantité de sulfate alcalin qu'on obtient, on détermine celle de l'alcali, et la perte indique celle de l'acide nitrique.

Cependant lorsqu'une dissolution contient des nitrates alcalins, et qu'on veut déterminer avec exactitude la quantité de l'acide nitrique, on peut s'y prendre pour cela de la manière suivante : On ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution, et l'on distille le tout jusqu'à siccité, dans une cornue, à une chaleur modérée : le produit est recueilli dans un ballon qui contient une dissolution d'hydrate barytique. Il faut veiller à ce qu'il ne se perde point d'acide pendant la dissolution. Celle-ci terminée, on en évapore lentement le produit jusqu'à siccité, et on verse de l'eau sur le résidu sec : le nitrate barytique se dissout, et il reste du carbonate barytique. Ce dernier peut être accompagné de sulfate barytique si, pendant la

distillation, de l'acide sulfurique a passé dans le récipient. On détermine ensuite la quantité de l'acide nitrique dans la dissolution du nitrate barytique, en ayant recours à l'acide sulfurique, et s'y prenant comme je l'ai dit plus haut. Il y a beaucoup d'avantage à employer cette méthode pour la détermination de l'acide nitrique dans les eaux de puits, qui contiennent des nitrates.

Détermination de l'acide nitreux. — La meilleure manière d'analyser les combinaisons de l'acide nitreux, consiste à déterminer la quantité de base qu'elles contiennent, et à déduire celle de l'acide de la perte. On peut décomposer les nitrites par l'acide sulfurique, et calculer la composition d'après le poids du sulfate qu'on obtient. On peut aussi détruire l'acide nitreux par la calcination du sel, et déterminer ensuite la quantité de base qui reste. Il est difficile, quand on emploie ces méthodes, de connaître à combien l'eau de cristallisation s'élève dans la combinaison.

Cependant la méthode de calculer l'acide nitreux d'après la perte, après avoir déterminé les bases des nitrites, n'est pas la seule qu'on puisse employer pour connaître la quantité d'acide dans ces sels. On peut aussi arriver à cette connaissance par la conversion de l'acide nitreux en acide nitrique, d'après la quantité duquel on calcule celle de l'acide nitreux. La meilleure manière d'obtenir ce résultat consiste à mêler un poids quelconque de nitrite avec de l'hydrate de suroxide de barium, et à verser de l'eau sur le mélange; en le faisant digérer ensuite, l'acide nitreux se transforme en acide nitrique; on décompose par l'ébullition l'excès du suroxide, qui donne ainsi de l'hydrate barytique, en dégageant du gaz oxigène. Cela fait, on détermine la quantité du nitrate barytique, en s'y prenant comme il a été dit p. 481.

On pourrait aussi, au lieu du suroxide de barium, employer le suroxide plombeux ou le suroxide plombi-

que, pour transformer l'acide nitreux en acide nitrique. Cependant comme l'acide nitrique forme avec l'oxide plombique des soussels insolubles, on ne parvient pas à bien séparer le nitrate plombique du suroxide de plomb qui a été mis en excès.

Tous les degrés d'oxidation du nitrogène peuvent être complètement décomposés en faisant passer leurs vapeurs sur du cuivre ou du fer incandescent. Dulong s'est servi le premier de cette méthode pour l'analyse de l'acide nitreux anhydre. Il a employé un tube de porcelaine, dans lequel il a introduit un poids déterminé de fil de cuivre ou de fer bien décapé et en grand excès. Les deux extrémités du tube étaient munies de bouchons en liége, traversés par un tube de verre. L'un de ces tubes servait à amener le gaz, et l'autre à l'éconduire, pour en mesurer le volume. Le gaz qui sort du tube de porcelaine passait encore à travers un tube de verre plein de chlorure calcique, afin qu'on pût l'avoir constamment exempt de toute humidité. La portion du tube de porcelaine où se trouvait le fil métallique était alors chauffée jusqu'au rouge, après quoi on y faisait passer le gaz. Il se produisait de l'oxide ferrique ou cuivrique et du gaz nitrogène. L'opération terminée, on pesait le fil métallique, pour déterminer le poids de l'oxide; on mesurait aussi le volume du gaz nitrogène recueilli. Lorsque la combinaison contient de l'eau, une partie de celle-ci se trouve absorbée par le chlorure calcique, et l'autre décomposée, quand on a employé du fil de fer; dans ce dernier cas, le gaz nitrogène est mêlé avec du gaz hydrogène.

Les mélanges du gaz nitrogène avec d'autres gaz sont encore analysés d'une autre manière; mais il vaudra mieux ne traiter de cet objet que dans le chapitre suivant, où je parlerai de l'analyse des gaz. Il est plus convenable aussi de renvoyer à ce chapitre pour les méthodes à suivre dans l'analyse des mélanges de gaz oxigène et de gaz nitrogène, de l'air atmosphérique entr'autres.

Manière de séparer le nitrogène du chlore et de l'iode. — La facilité avec laquelle les combinaisons de nitrogène et de chlore ou d'iode se décomposent fait que leur analyse rigoureuse présente des difficultés, et qu'elle n'est pas sans danger. Comme ces composés se réduisent en leurs élémens à une haute température, on pourrait recourir à ce moyen pour déterminer la proportion des corps qui les constituent; mais il est impossible de recueillir bien exactement les produits de la décomposition, parce qu'elle s'accompagne d'une forte explosion. Lorsqu'on traite les combinaisons dont il s'agit par du cuivre et de l'eau, on obtient des combinaisons de cuivre avec du chlore ou avec de l'iode, tandis que du nitrogène est mis en liberté. On peut déterminer avec précision la quantité du chlore ou de l'iode dans les nouveaux composés qui se sont produits; on recueille le gaz nitrogène qui se dégage, et on en évalue le volume.

Manière de séparer le nitrogène du carbone; analyse des combinaisons du cyanogène. — Les combinaisons du carbone et du nitrogène (cyanogène) avec d'autres substances sont fort importantes. On peut les analyser en déterminant avec précision la quantité du metal, et calculant celle du cyanogène d'après la perte. La plupart de ces combinaisons se convertissent en chlorures métalliques, avec dégagement de gaz cyanide hydrique, quand on les traite par l'acide hydrochlorique. En déterminant le poids du chlorure métallique qui a été produit, on trouve aisément la composition du cyanure métallique, si ce dernier ne contient pas d'eau de cristallisation.

Si le cyanogène est combiné avec des métaux que le gaz sulfide hydrique précipite complètement de leurs dissolutions, à l'état de sulfures métalliques, on peut avoir recours à ce gaz pour opérer la décomposition, même quand le cyanure est insoluble dans l'eau. Il suffit alors de mêler ce dernier avec de l'eau, et de faire passer un courant de gaz sulfide hydrique

à travers la liqueur : le métal se trouve ainsi converti en sulfure métallique, et l'on peut en déterminer la quantité. La liqueur séparée du sulfure métallique par la filtration contient de l'acide hydrocyanique.

Veut-on cependant déterminer la quantité du cyanogène immédiatement, on s'y prend pour cela de la manière suivante : On pèse une certaine quantité du cyanure, on le mêle avec une quantité convenable d'oxide cuivrique, et on fait rougir le mélange. Le cyanogène se convertit en gaz acide carbonique et en gaz nitrogène, de telle sorte que le mélange gazeux contient deux volumes du premier et un du second. On peut aisément ensuite, d'après le volume de ce mélange gazeux, déterminer la quantité du cyanogène qui était contenu dans la combinaison. Toutes les précautions qu'il faut observer pour arriver à un résultat exact, seront décrites au long dans le chapitre suivant, ce qui me permet de les passer ici sous silence.

Les cyanures métalliques doubles sont produits bien plus souvent que les cyanures métalliques simples, et les combinaisons de ce genre qu'on rencontre le plus fréquemment sont celles des cyanures de fer avec d'autres cyanures. Ce qui en rend l'analyse plus difficile que celle des cyanures métalliques simples, c'est qu'ils résistent bien davantage que ces derniers à la décomposition. Le gaz sulfide hydrique ne les décompose pas, dans la plupart des cas, même lorsqu'ils contiennent des métaux, qui, engagés dans d'autres combinaisons, sont complétement précipités de leurs dissolutions, par ce réactif, à l'état de sulfures métalliques, et le sulfhydrate ammonique ne précipite pas non plus le fer à l'état de sulfure de fer, quand on le met en contact avec des cyanures doubles contenant du cyanure ferreux ou du cyanure ferrique, même avec ceux de ces corps qui sont solubles dans l'eau. D'autres réactifs qui précipitent complétement les métaux d'autres dissolutions,

ne parviennent également point à les précipiter lorsqu'ils sont combinés avec du cyanogène. L'acide sulfurique même, quelque concentré qu'il soit, ne les décompose d'une manière complète qu'autant qu'on le fait chauffer avec eux jusqu'à ce que l'excès qu'on a pu mettre de cet acide soit volatilisé; à une température plus basse, il ne fait que les dissoudre, sans les décomposer. Quand la décomposition a été effectuée par l'acide sulfurique, on peut calculer la composition du cyanure d'après la quantité des sulfates qu'on obtient.

Cependant il est un très-grand nombre de cas au moins où l'on parvient à opérer la décomposition de ces cyanures, en prenant un poids déterminé de la combinaison, après l'avoir pulvérisée, la mettant dans un matras, versant dessus de l'acide nitrique fumant, chauffant le tout pendant long-temps, lorsque la première réaction est passée, et ajoutant ensuite de l'acide hydrochlorique. Les métaux qui sont combinés avec le cyanogène se convertissent en oxides. Il est nécessaire de faire digérer très-long-temps l'acide nitrique fumant ou l'eau régale avec la combinaison, si l'on veut obtenir que cette dernière soit complétement décomposée. Lorsqu'on se sert d'acide nitrique fumant, la décomposition est ordinairement accompagnée d'un dégagement de gaz cyanide hydrique. D'après la quantité des oxides métalliques qu'on obtient, on calcule celle des métaux, et ensuite on trouve celle du cyanogène par la perte, si la combinaison ne contenait pas d'eau de cristallisation.

La décomposition des combinaisons du cyanogène peut aussi être effectuée dans beaucoup de cas par l'oxide mercurique. Quand on fait bouillir la dissolution d'une combinaison de ce genre, ou, si elle est insoluble, un mélange de sa poudre et d'eau, avec un excès d'oxide mercurique, celui-ci oxide les métaux combinés avec le cyanogène, tandis que le mercure réduit s'unit avec ce dernier, et pro-

duit du cyanure de mercure, qui se dissout. Si la combinaison qu'on a employée contient du cyanure ferreux ou du cyanure ferrique, le fer est converti en oxide ferrique, qui se sépare; cependant une longue digestion est nécessaire pour le précipiter complétement. On le réunit sur un filtre, et on le fait rougir; après la calcination, il reste de l'oxide ferrique pur, l'excès de l'oxide mercurique, qui était mêlé avec ce dernier, ayant été volatilisé. Cependant cette méthode d'analyse paraît être celle qu'on doive le moins recommander, parce que l'oxide mercurique ne détermine pas une décomposition complète. Lorsque la combinaison de cyanogène contient du cyanure potassique, il se précipite avec l'oxide ferrique, suivant C. Gmelin, de la potasse, qu'on ne peut point parvenir à en séparer par le lavage.

La décomposition des cyanures doubles peut être opérée aussi par la calcination à l'air libre; mais il faut alors les tenir pendant long-temps exposés à une chaleur rouge, surtout lorsqu'ils contiennent du cyanure potassique ou du cyanure sodique. On obtient alors les métaux de la combinaison à l'état d'oxides, qu'on sépare ensuite les uns des autres.

Veut-on déterminer immédiatement la quantité du cyanogène dans ces combinaisons, on peut s'y prendre pour cela de la même manière que s'il s'agissait de cyanures métalliques simples. On en fait rougir une quantité pesée avec de l'oxide cuivrique, puis on détermine la quantité du cyanogène contenu dans la combinaison d'après le mélange gazeux que l'on obtient, et qui est composé d'un volume de gaz nitrogène et de deux volumes de gaz acide carbonique. Si, dans cette opération, on obtient de l'eau, elle existait à l'état d'eau de cristallisation ou d'eau hygroscopique dans la combinaison.

Il est souvent très-facile de déterminer la quantité de l'eau de cristallisation dans ces combinaisons, en les faisant

chauffer doucement, et déterminant cette quantité d'eau d'après la perte en poids qu'ils éprouvent par là. Il suffit de tenir les combinaisons du cyanure ferreux avec le cyanure potassique ou avec le cyanure sodique, soit dans un endroit chaud, soit sous le récipient de la machine pneumatique, avec de l'acide sulfurique à côté, pour qu'elles perdent toute leur eau de distillation. Celles au contraire du cyanure ferreux avec le cyanure barytique et le cyanure calcique, retiennent opiniâtrement une petite partie de la leur, dont on ne peut déterminer la quantité qu'en décomposant les combinaisons par le moyen de l'oxide cuivrique.

Quant à ce qui concerne les combinaisons du cyanogène avec l'oxigène et celles que les différens acides de ce corps produisent en s'unissant avec les bases, la meilleure manière de les analyser aussi exactement que possible, consiste également à déterminer la quantité de base qu'elles contiennent. Lorsqu'on veut trouver immédiatement la quantité du cyanogène dans les acides, il faut faire rougir avec de l'oxide cuivrique un poids quelconque du sel, dans lequel on connaisse la quantité de la base et par conséquent aussi celle de l'acide. Dans cette opération on doit obtenir un mélange gazeux contenant deux volumes de gaz acide carbonique et un volume de gaz nitrogène; d'après le volume de ce mélange on détermine la quantité du cyanogène. Pour trouver la quantité de la base dans les cyanates, on peut, suivant Woehler, avoir recours à plusieurs méthodes différentes. On fait passer du gaz chloride hydrique sec sur une quantité pesée du sel, tandis qu'on chauffe ce dernier avec une lampe à esprit-de-vin. L'appareil dont on peut se servir pour cela est représenté pl. II, fig. 3. Il se forme une grande quantité de gaz acide carbonique et de chlorure ammonique, qui obstruerait l'orifice du tube, s'il était un peu étroit. On chasse le chlorure ammonique en le chauffant, et après le refroidissement de l'appareil, on pèse le chlorure mé-

tallique qui s'est produit ; son poids fait connaître la quantité de la base.

Comme l'acide cyanique se décompose aisément en ammoniaque et en acide carbonique dans celles de ses combinaisons qui sont solubles dans l'eau, et que les bases se trouvent par là converties en carbonates, on peut aussi, d'après Woehler, profiter de cette propriété pour en faire l'analyse. On humecte le sel dans un creuset de platine, on le sèche doucement et on le fait rougir ; on réitère plusieurs fois ce traitement, et l'on finit par obtenir, avec dégagement d'ammoniaque, la base du cyanate unie à de l'acide carbonique, à moins qu'elle ne perde ce dernier pas l'action de la chaleur rouge.

On peut aussi décomposer par l'acide hydrochlorique les cyanates dissous dans l'eau et ceux qui sont insolubles dans ce menstrue, évaporer le tout jusqu'à siccité, et faire rougir le résidu, pour calculer la composition du sel d'après la quantité de chlorure métallique qu'on obtient. Les bases qui étaient combinées avec l'acide cyanique seraient du reste séparées aussi des sels dissous dans l'eau en suivant les méthodes qui ont été décrites précédemment. A l'égard des cyanates insolubles dans l'eau, il suffit de les dissoudre dans un acide, pour déterminer quantitativement les bases dans la dissolution.

LIII. HYDROGÈNE.

Détermination de l'eau. — La combinaison d'hydrogène et d'oxigène qui constitue l'eau est un corps si répandu, que sa détermination quantitative présente la plus haute importance. On y arrive de plusieurs manières différentes, suivant la nature des corps avec lesquels l'eau est combinée. La méthode qu'on emploie le plus ordinairement pour déterminer l'eau dans des substances, consiste à faire rougir une quantité pesée de ces dernières dans un

creuset de platine, ce qui volatilise l'eau; après le refroidissement, on pèse le résidu. et, par la différence des deux poids, on détermine la quantité de l'eau. Cette méthode peut être employée quand la calcination ne fait subir à la substanee d'autre altération que la perte de son eau.

C'est ainsi qu'on détermine la quantité de l'eau de cristallisation dans un très-grand nombre de sels. Le creuset dans lequel on a pesé le sel est chauffé très-lentement, après qu'on a mis le couvercle dessus. Plus le sel contient d'eau de cristallisation, plus on doit chauffer lentement, afin qu'il ne puisse pas y avoir de perte déterminée par un effet de projection. Cependant, lorsque la quantité d'eau est si considérable, que le sel entre en fusion à une chaleur peu forte, ce qui arrive, par exemple, à plusieurs sels sodiques, il faut commencer par chauffer très-doucement et pendant long-temps ce sel dans un creuset de platine, afin qu'il ne fonde point : après qu'il a perdu ainsi la plus grande partie de son eau, on le chauffe peu à peu avec plus de force, on finit par le faire rougir, et on pèse le creuset.

Si le sel ne se décompose pas, dans le creuset de platine, à la chaleur que produit une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, on le chauffe, dans le creuset de platine, sur la lampe à esprit-de-vin, aussi fortement que possible, parce qu'il est certains sels, par exemple l'arseniate et le phosphate sodiques, qui retiennent avec opiniâtreté de petites quantités d'eau. Cependant il arrive souvent que la calcination, quand elle dure trop long-temps, fait éprouver aux sels une décomposition partielle; tel est, par exemple, le cas d'un grand nombre de sels composés d'acide sulfurique et d'un oxide métallique; la chaleur ne doit s'élever alors que jusqu'à un faible rouge obscur.

Plusieurs sels néanmoins, lorsqu'on les chauffe dans le

creuset de platine, même couvert, peuvent, tandis qu'ils perdent leur eau, absorber de l'oxigène ou de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique, et passer par là, soit à un degré plus élevé d'oxidation, soit à l'état de carbonates. Le premier cas a lieu, par exemple, quand on traite de cette manière des sels ferreux qui contiennent de l'eau; l'autre est celui de plusieurs soussels. S'agit-il d'enlever leur eau à ces substances salines, on les introduit dans une petite cornue, afin qu'elles soient à l'abri du contact de l'air pendant la calcination.

On procède alors de la manière suivante: On commence par souffler un tube de verre en boule, de manière à produire un petit matras. Il est nécessaire de prendre pour cela un tube de verre fort, afin que la boule ne se ramollisse point à la première impression de la chaleur. Après avoir pesé le matras, on y introduit autant de la substance contenant de l'eau qu'on en veut examiner, et, avec la barbe d'une plume, on détache toutes les particules qui auraient pu rester adhérentes au verre; puis on le pèse de nouveau, et l'on voit ainsi sur combien de substance on va opérer. Cela fait, on effile le tube du matras, à un pouce environ de la boule, et en même temps on le courbe, de manière à produire une petite cornue, que l'on pèse encore. On chauffe alors peu à peu la panse de cette cornue jusqu'au rouge, et on porte la chaleur aussi loin que le verre peut la supporter. Avec la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, on chasse complètement l'eau du col de la cornue. Lorsqu'il ne se condense plus de vapeurs aqueuses dans le col de la cornue, on soude l'extrémité de ce col, à la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, tout en continuant à faire rougir la panse, et en ayant soin qu'il ne se perde point de verre. On laisse ensuite le tout refroidir complètement; puis on coupe soigneusement la pointe avec une lime, et on pèse la cornue avec cette pointe. La perte en poids indique la quantité d'eau qui

existait dans la substance. Comme on a laissé refroider la combinaison à l'abri du contact de l'air, elle ne peut avoir absorbé ni oxigène ni acide carbonique. Mais l'extrémité effilée de la cornue ayant été soudée tandis que celle-ci était rouge, l'air contenu dans le vase est très-raréfié, de sorte que, si l'on ne coupait pas cette extrémitié avec une lime, on obtiendrait une perte en poids plus considérable, et par conséquent on serait conduit à admettre dans la substance une plus grande quantité d'eau qu'elle n'en contient réellement. Il est donc nécessaire de laisser la cornue se remplir d'air, qui, après le refroidissement complet, ne peut plus altérer la substance.

Cependant la détermination parfaitement exacte de l'eau de cristallisation des sels présente les plus grandes difficultés. Outre l'eau de cristallisation, qui s'y trouve à l'état de combinaison chimique, tous les sels, quand ils ont cristallisé au sein de dissolutions aqueuses, contiennent encore de l'eau incarcérée mécaniquement, et dont la quantité est plus ou moins grande, suivant le volume plus ou moins considérable des cristaux. Cette eau provient de l'eau-mère engagée dans les pores du cristal. Sa quantité s'élève souvent à plusieurs centièmes dans de gros cristaux : elle ne va ordinairement qu'à un demi pour cent dans ceux qui sont très-petits. On peut dépouiller le sel de la plus grande partie de cette eau, en le pulvérisant et le laissant exposé, sur du papier gris, à une température de trente à quarante degrés. Cependant, si les sels sont enclins à s'effleurir, comme il arrive à beaucoup de sels sodiques, il faut les examiner aussitôt après les avoir réduits en poudre, afin qu'ils ne perdent point aussi une certaine quantité de l'eau qui s'y trouve à l'état de combinaison chimique. Si le sel a de la tendance à tomber en déliquescence, on le fait sécher en l'étalant entre plusieurs feuilles de papier gris, qu'on soumet à l'action d'une presse, et renouvelant le papier jusqu'à ce qu'il ne de-

vienne plus humide ; après quoi on met promptement le sel en expérience.

Un très-grand nombre de sels n'ont point d'eau de cristallisation, mais contiennent de l'eau mécaniquement engagée, lorsqu'ils ont cristallisé dans une dissolution aqueuse. Si la calcination ne les détruit point, on peut, avant de les examiner plus amplement, les débarrasser de cette eau en les faisant rougir. Si, au contraire, ils se décomposent par la calcination, comme les nitrates anhydres, il faut se borner à les chauffer fortement, afin de chasser l'eau qu'ils tiennent emprisonnée. Mais ordinairement, lorsqu'on chauffe ces sels, ils décrépitent avec beaucoup de violence, surtout si leurs cristaux sont volumineux, de manière qu'on en perd beaucoup, à moins qu'on ne les fasse ougir dans un creuset bien couvert. Cependant la décrépitation est bien moins vive lorsque, avant de chauffer le sel, on le réduit en poudre aussi fine que possible, qu'on laisse quelque temps dans un endroit où la température soit modérée.

Quelques sels qui contiennent de l'eau de cristallisation perdent aussi, et avec décrépitation. leur eau mécaniquement engagée, lorsqu'on les chauffe. Il n'y a néanmoins dans ce cas que ceux qui contiennent peu d'eau de cristallisation, comme, par exemple, le bisulfate potassique, ou ceux de l'existence desquels cette eau est une condition, de sorte qu'ils se décomposent lorsqu'on la leur enlève par la chaleur, ce qui arrive, par exemple, à l'hypophosphite calcique.

Beaucoup de sels qui contiennent de l'eau de cristallisation, se décomposent dès l'instant même où il commencent à rougir, de sorte qu'on ne peut point déduire la quantité d'eau qu'ils renferment de la perte en poids que leur fait éprouver l'action d'une forte chaleur. Cependant quelques uns de ces sels, comme, par exemple, les nitrates, peuvent être totalement dépouillés de leur eau, quand on les chauffe de manière à ce que la chaleur n'aille point

jusqu'au rouge; l'acide ne se décompose point sous l'influence de cette température.

D'autres sels, au contraire, ceux surtout dans lesquels les bases sont unies à des acides organiques, ne peuvent point être chauffés jusqu'à ce degré sans subir une décomposition. Ceux-là doivent être réduits en poudre très-fine, et placés sous le récipient d'une machine pneumatique, ayant de l'acide sulfurique à côté d'eux; on fait ensuite le vide : après qu'ils ont demeuré quelque temps sous le récipient, on les pèse, et, d'après la diminution que leur poids a éprouvée, on détermine la quantité d'eau qu'ils ont perdue. On les met alors de nouveau sous le récipient de la machine pneumatique, et on les y laisse encore quelque temps dans le vide, avec de l'acide sulfurique auprès d'eux : puis on les pèse une seconde fois. Si le résultat de la première pesée s'accorde avec celui de la seconde, on conclut de là que le sel avait déjà perdu toute son eau dès la première fois; si, au contraire, les deux pesées ne coïncident point ensemble, on remet le sel une troisième fois dans le vide, avec de l'acide sulfurique, et on répète l'opération jusqu'à ce qu'il y ait accord parfait entre les deux dernières pesées. La perte en poids est due alors à de l'eau.

Cependant quelques uns de ces sels retiennent leur eau de cristallisation, du moins en partie, avec une telle opiniâtreté, qu'on ne peut point parvenir ainsi à les en dépouiller. On est alors obligé, dans beaucoup de cas, d'adopter la marche suivante pour déterminer la quantité de cette eau de cristallisation. On pèse une certaine quantité du sel, on le réduit en poudre fine, et on l'introduit dans un vase, que l'on place lui-même dans une capsule pleine de sable chaud. La température du sable doit n'être pas assez élevée pour décomposer le sel. On met ensuite la capsule, et, à côté d'elle, de l'acide sulfurique, sous le récipient d'une machine pneumatique, où l'on fait rapidement le

vide. Au bout d'un certain laps de temps, on pèse le sel, et on le remet de même sous le récipient. Quelque temps après, on le pèse encore, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que les deux dernières pesées coïncident l'une avec l'autre.

La détermination de l'eau de cristallisation dans les sels de l'existence desquels elle est une condition essentielle, et, qui, lorsqu'on les chauffe, se décomposent avant de la perdre, présente beaucoup de difficultés. C'est ordinairement d'après les produits de la décomposition qu'on détermine la quantité de l'eau. Cependant on ne peut point établir de règles générales à cet égard, parce que les méthodes auxquelles il est nécessaire de recourir varient suivant la nature des principes constituans du sel. Tous les phosphites et hypophosphites, par exemple, appartiennent à cette catégorie. J'ai déjà indiqué précédemment, p. 350, comment on doit s'y prendre pour déterminer la quantité d'eau qu'ils contiennent.

Dans beaucoup d'autres sels contenant de l'eau nécessaire à leur existence, la quantité de cette eau peut être évaluée en prenant un poids quelconque du sel, le faisant rougir, comme il sera indiqué plus loin, avec un excès d'oxide cuivrique, et déterminant la quantité d'eau qu'on obtient de cette manière. Si, indépendamment de l'eau, la combinaison contient encore de l'hydrogène, ce dernier corps a été converti tout entier en eau, de sorte que, de la totalité de l'eau qu'on obtient, il faut déduire celle qui s'est produite par cette dernière voie.

Ce ne sont pas seulement les sels qui contiennent de l'eau : il y en a aussi dans la plupart des acides. Mais, presque toujours elle est si intimement combinée avec ces derniers, qu'on ne peut point l'en séparer à une chaleur par l'action de laquelle elle se volatiliserait sans peine en toute autre circonstance. Dans ces acides aqueux, l'eau tient la place d'une base, et la plupart du temps, elle contient la même quantité d'oxigène que la base avec laquelle

l'acide forme un sel neutre. C'est pourquoi, pour en déterminer la quantité, on prend un poids quelconque de l'acide aqueux, et on le sature par une base qui forme avec lui un sel anhydre; la base s'unit avec lui, et en sépare l'eau. On détermine alors le poids du sel anhydre qu'on a obtenu; et si l'on connaît la quantité de base qui a été employée, on n'a plus besoin, pour savoir combien l'acide contenait d'eau, que de déduire le poids du sel de la somme des poids de la base et de l'acide aqueux.

L'oxide plombique récemment rougi au feu, est la base qu'on emploie de préférence, dans la plupart des cas, quand on a recours à cette méthode. Il y est mieux approprié que les terres et les alcalis, parce qu'il n'attire pas rapidement l'acide carbonique. On pèse une certaine quantité de l'acide aqueux, on le dissout dans l'eau, et l'on y ajoute de l'oxide plombique en excès; on évapore ensuite le tout jusqu'à siccité, et on calcine le résidu, quand on peut le faire sans décomposer l'acide du sel plombique. Si, au contraire, l'acide est décomposable par la calcination, on laisse le résidu pendant long-temps dans un endroit chaud, afin que toute l'eau s'en évapore. Ce qu'ensuite le mélange calciné ou séché du sel plombique et de l'excès d'oxide plombique pèse de moins que l'acide aqueux et l'oxide plombique qu'on a employés, consiste en eau qui était combinée avec l'acide.

Si l'acide aqueux forme avec une base une combinaison neutre et anhydre qui soit absolument insoluble, il suffit de mêler ensemble la dissolution dans l'eau d'un poids connu de l'acide aqueux et celle d'un sel de cette base, pour trouver, d'après la quantité de sel neutre insoluble qu'on obtient, celle d'eau qui existait dans l'acide. Cependant les diverses combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau sont les seules dans lesquelles on puisse déterminer ainsi la proportion de cette dernière. On dissout un poids quelconque de l'acide aqueux dans beaucoup d'eau, et l'on

ajoute à la liqueur une dissolution de chlorure barytique. D'après la quantité de sulfate barytique, qu'on obtient, on calcule la quantité de l'acide sulfurique après quoi, il est facile de trouver celle de l'eau avec laquelle cet acide était combiné auparavant.

D'autres acides encore, par exemple, l'acide phosphorique, l'acide arsenique, etc., donnent des sels insolubles dans l'eau en se combinant avec des bases : mais on ne peut cependant pas employer ce procédé pour trouver la quantité d'eau qu'ils contiennent ; car ils forment avec une même base plusieurs sels insolubles dans l'eau, dont le neutre se précipite non pas pur, mais très-souvent mêlé avec des soussels, lors même que l'acide dissous a été neutralisé exactement par l'ammoniaque. Il faudrait donc alors recourir à une analyse spéciale pour déterminer la quantité de base existante dans le précipité qui s'est formé. Mais cette analyse présente encore plus de difficultés, et toujours on obtient un résultat fort inexact, parce qu'il arrive souvent que la combinaison produite n'est point absolument insoluble dans l'eau. Le mieux est donc de déterminer la quantité d'eau contenue dans ces acides par le moyen de l'oxide plombique, en suivant la méthode décrite précédemment, et qui a déjà été indiquée aussi p. 250 et p. 325.

Lorsqu'on veut déterminer la quantité d'eau que contient un acide aqueux qui est à l'état solide, il suffit d'en prendre un poids quelconque, de le mêler avec un poids connu d'oxide plombique récemment calciné, et de chauffer le tout jusqu'au rouge, si la combinaison qui résulte de là ne se décompose point à cette température. La quantité d'eau se déduit alors de la perte qu'a subie le poids. Si l'acide forme avec l'oxide plombique une combinaison très-fusible, ce qui arrive fort souvent, on n'a qu'à mettre l'oxide plombique sur l'acide, dans un creuset de platine, et à chauffer ensuite le tout avec ménagement.

Lorsque le sel plombique qui résulte de la réaction se décompose un peu par la calcination à l'air, il faut faire l'expérience dans une cornue, en ayant soin de ne pas donner une chaleur trop forte, de peur que l'oxide plombique n'attaque le verre.

Plusieurs bases contiennent aussi de l'eau à l'état de combinaison chimique, qu'on ne peut enlever à beaucoup d'entre elles que par une forte chaleur, et dont la chaleur même la plus forte est incapable de dépouiller quelques unes, par exemple, la potasse et de la soude. On trouve la quantité d'eau que ces dernières renferment, en dissolvant un poids connu de la base dans un peu d'eau, et sursaturant ensuite la dissolution avec un acide capable de former avec cette base un sel neutre, que la calcination ne décompose point, et dont il soit facile de chasser l'excès d'acide. On peut se servir pour cela de l'acide sulfurique, ou mieux encore de l'acide hydrochlorique, parce que l'excès d'acide sulfurique est beaucoup plus difficile à dégager exactement du sulfate potassique ou sodique, que celui de l'acide hydrochlorique du chlorure potassique ou sodique. D'après la quantité qu'on obtient de sulfate alcalin neutre et anhydre ou de chlorure alcalin, on calcule la quantité de l'alcali sec, et on trouve ainsi la quantité d'eau avec laquelle celui-ci était combiné auparavant.

Il n'est guère possible d'indiquer d'autres méthodes générales pour déterminer la quantité d'eau que contiennent les diverses combinaisons. Cependant j'ai fait connaître précédemment les méthodes particulières qu'il faut employer pour déterminer cette quantité d'eau dans des substances composées, lorsqu'on ne peut point y arriver par le procédé ordinaire, c'est-à-dire en faisant chauffer le corps.

Analyse des eaux minérales.—Le grand emploi qu'on fait des eaux minérales en médecine donne beaucoup d'importance à leur analyse quantitative. J'ai déjà fait

connaître, dans la première partie de cet ouvrage, quelles sont les substances qu'on y a trouvées jusqu'ici et auxquelles on doit plus particulièrement avoir égard. La marche à suivre dans l'analyse des eaux minérales est donc fort souvent la même, quand elles ne contiennent pas de principes constituans différens de ceux qu'on y rencontre ordinairement.

Les eaux des sources salées, des puits, des sources ordinaires et de la mer sont soumises à peu près au même mode d'analyse qu'on est dans l'usage de suivre à l'égard de plusieurs eaux minérales.

Les eaux minérales qu'on se propose d'analyser contiennent souvent beaucoup de substances volatiles, qui, lorsqu'on les laisse exposées long-temps à l'air, se dissipent tantôt sans avoir subi de décomposition, comme le gaz acide carbonique, tantôt après avoir été décomposées par l'air, comme le gaz sulfide hydrique. L'acide carbonique abonde à tel point dans certaines eaux minérales, que quand on conserve celles-ci dans des bouteilles bien bouchées, une partie du liquide s'échappe et se perd dès qu'on enlève les bouchons. Pour déterminer la quantité des substances gazeuses que ces eaux contiennent, on suit une méthode particulière, dont il sera parlé plus loin.

Il y a un grand nombre d'eaux minérales où les substances gazeuses libres sont en quantité extrêmement faible et souvent aussi peu considérable que celle d'air dont l'eau se charge quand on l'y laisse exposée long-temps. On ne tient ordinairement pas compte de ces gaz dans leur analyse quantitative. Ici se rangent l'eau de puits, l'eau des sources salées, et l'eau de mer, qui toutes sont restées pendant long-temps en contact avec l'air. On ne détermine, dans celle-là, que la quantité des principes fixes, et, pour y parvenir, on suit la même marche que quand il s'agit d'analyser des eaux minérales contenant beaucoup de substances gazeuses libres.

Analyse des eaux minérales (dites alcalines) *qui, outre de l'acide carbonique libre, tiennent en dissolution beaucoup de carbonates alcalins et terreux.*

Détermination des principes fixes de l'eau minérale.— Afin de pouvoir, sans beaucoup d'embarras, mesurer exactement la quantité d'eau minérale destinée à l'analyse, on se sert d'un flacon garni d'un bon bouchon usé à l'émeri, dont la capacité est bien connue, et qu'on sait contenir tant d'eau distillée, à une certaine température, lorsque le bouchon est posé de manière à ce qu'il ne reste pas de bulle d'air. On remplit ce flacon avec l'eau minérale qu'on veut examiner, et on le pèse. Par là on apprend quelle est sa pesanteur spécifique. On emploie le même flacon pendant toute la durée du travail, non seulement pour découvrir les quantités de principes fixes que contient le volume d'eau minérale sur lequel on opère, mais encore pour déterminer à part l'un ou l'autre des principes de cette eau dans une quantité connue de liquide, lorsqu'on en a beaucoup à sa disposition.

Si l'eau minérale contient beaucoup d'acide carbonique, avant d'en déterminer la pesanteur spécifique, on la laisse reposer dans un vaisseau ouvert, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de bulles sur la paroi interne du vase. Souvent il se forme en même temps un précipité dû principalement à de l'oxide ferrique qui était tenu en dissolution dans l'eau par l'acide carbonique libre. Cette précaution est nécessaire, et elle doit être observée relativement à toutes les quantités de l'eau minérale qu'on se propose de faire servir à la recherche des principes constituans fixes.

a.) On évapore jusqu'à siccité, avec ménagement, le contenu d'un ou plusieurs flacons. Le mieux est d'exécuter cette opération dans une capsule de platine qui ait été tarée, et à défaut de laquelle on en prend une de porcelaine ou de verre. L'évaporation doit être faite à une très-douce chaleur, sans que l'eau bouille jamais. Il faut aussi avoir

soin, comme dans toutes les évaporations semblables, de couvrir la capsule avec du papier gris, afin qu'il ne puisse pas tomber de poussière dans l'eau. Après la dessiccation, on pousse peu à peu le feu sous la capsule, jusqu'à ce qu'enfin le fond de celle-ci rougisse légèrement. Après l'avoir pesée de nouveau, on sait combien une quantité donnée de l'eau minérale contient de principes fixes.

La plupart des eaux minérales tiennent en dissolution des quantités plus ou moins considérables de substances organiques, qui sont cause que les principes fixes de l'eau brunissent ou noircissent quand on les chauffe avec force. Il n'est pas possible de déterminer avec exactitude la quantité de matière organique contenue dans l'eau minérale. Si l'on n'évapore cette dernière que jusqu'au point où la chaleur n'a pas encore détruit la matière organique, la propriété hygroscopique de celle-ci rend difficile la détermination de la quantité des principes fixes. Il vaut donc mieux chauffer le résidu fixe à l'air, jusqu'à ce que la matière organique y soit presque entièrement détruite, si elle n'est point trop abondante, ou si l'on n'a aucun intérêt particulier à en connaître exactement la nature. Lorsque cette matière est en trop grande quantité dans l'eau minérale, on a souvent de la peine à la détruire par la chaleur, et il peut arriver que, pendant qu'on la brûle, quelques uns des principes inorganiques de l'eau se décomposent aussi.

Quand l'eau minérale contient très-peu de substances fixes, et qu'on est par conséquent obligé d'en évaporer beaucoup dans une grande capsule dont on ne peut faire la tare, on se voit souvent dans la nécessité de renoncer à déterminer la quantité de ces principes fixes, parce qu'il est très-difficile de les reporter d'une grande capsule dans un petit creuset de platine, attendu que certains d'entre eux se collent avec force, pendant l'évaporation, aux parois du vase, d'où l'on ne peut plus parvenir à les détacher.

Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'évaporer l'eau minérale jusqu'à siccité; on l'évapore seulement jusqu'à ce que les sels solubles puissent cristalliser.

b) On traite ensuite par l'eau les substances fixes qu'on a pesées, ou la masse qui n'a point été complètement desséchée. Les substances insolubles dans l'eau sont recueillies et lavées sur un filtre aussi petit que possible et pesé. On les fait ensuite sécher du mieux qu'on peut, et on les pèse. Elles consistent surtout en acide silicique et en carbonates terreux et ferrique, qui ordinairement étaient dissous dans l'eau à l'état de bicarbonates; quelquefois aussi elles contiennent en outre de l'acide phosphorique et même des combinaisons de fluor. Si les principes fixes ont été trop fortement calcinés après l'évaporation de l'eau, le carbonate magnésique peut avoir perdu son acide carbonique.

c) S'il s'agit d'une analyse rigoureuse, la dissolution des sels solubles dans l'eau peut être évaporée de nouveau jusqu'à siccité, et le résidu calciné. On ne pratique cette opération que dans l'unique vue d'en déterminer le poids d'une manière immédiate, et non d'après le déficit qu'on trouve après avoir pesé les sels insolubles.

Après la pesée, on redissout les sels dans de l'eau. Il arrive quelquefois que celle-ci laisse un très-petit résidu, qui est ordinairement de la magnésie, dont on détermine le poids.

La liqueur est ensuite sursaturée avec ménagement par l'acide acétique, puis évaporée de nouveau jusqu'à siccité. Si le sel alcalin avait dissous un peu d'acide silicique, celui-ci reste; dans le cas contraire, on obtient une dissolution claire.

La liqueur séparée de l'acide silicique par la filtration ne contient ordinairement pas d'autres acides que de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique; la saturation

avec l'acide acétique a chassé l'acide carbonique qui se trouvait dans les sels solubles.

On verse dans la liqueur une dissolution d'acétate ou de nitrate barytique, après y avoir ajouté de l'acide acétique ou de l'acide nitrique libre. Le sulfate barytique qu'on obtient est rougi au feu et pesé; puis on calcule, d'après sa quantité, celle de l'acide sulfurique qui existait dans l'eau minérale. C'est là tout ce que cette dernière en contenait, lorsqu'il se trouve du carbonate alcalin parmi ses sels solubles.

On prend alors la liqueur qui a été séparée du sulfate barytique par la filtration, et on y ajoute une dissolution de nitrate argentique, afin de précipiter l'acide hydrochlorique à l'état de chlorure argentique, dont on détermine exactement la quantité. Ce sel renferme la totalité du chlore existant dans l'eau minérale. Si cette dernière contient une combinaison d'iode, de l'iodure argentique se précipite avec le chlorure argentique. On peut, dans les analyses des eaux minérales, se servir d'ammoniaque pour le séparer de celui-ci. S'il y a une combinaison de brome, il se précipite aussi du bromure argentique.

Comme il importe de fixer avec beaucoup de précision la proportion de l'acide sulfurique et de l'acide hydrochlorique, on fait bien, quand on peut se procurer beaucoup d'eau minérale, de prendre d'autres quantités de cette eau pour déterminer ces deux acides. On en destine, à la détermination de l'acide sulfurique, un volume égal à la capacité du flacon dont j'ai parlé plus haut. On ajoute de l'acide hydrochlorique à l'eau, et l'on y verse une dissolution de chlorure barytique, afin de précipiter l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique. Il n'est pas nécessaire de déterminer ainsi l'acide sulfurique à part, lorsque l'eau minérale contient un peu de phosphate alcalin parmi ses sels solubles; car, ainsi qu'on le verra plus loin, la détermination de l'acide sulfurique peut être faite

d'une manière exacte en même temps que celle de l'acide phosphorique.

Un autre volume d'eau minérale, égal à la capacité du flacon, est rendu acide par une addition d'acide nitrique; après quoi on y verse une dissolution de nitrate argentique, pour déterminer l'acide hydrochlorique.

d) La base des acides, dans les sels solubles, est ordinairement de la soude. Cependant il peut y avoir aussi dans l'eau minérale de la potasse et même de la lithine. De très-petites quantités d'acide phosphorique peuvent même être combinées avec ces alcalis, quoique, dans le cas d'existence de la lithine, et surtout de la chaux, elles puissent être presque impondérables.

On prend un autre volume déterminé de l'eau minérale, qui sert à préparer une nouvelle quantité de principes fixes, et l'on traite ceux-ci comme il a été dit précédemment (en *b*), afin de séparer les sels solubles de ceux qui sont insolubles. La dissolution des premiers est sursaturée au moyen de l'acide hydrochlorique, et, pour en séparer l'acide sulfurique, on y verse une dissolution de chlorure barytique. Le sulfate barytique ainsi obtenu peut être déterminé d'après son poids, afin de confirmer les résultats fournis par des analyses antérieures. La liqueur qu'on en a séparée par la filtration est soumise à l'évaporation, pour la réduire à un moindre volume; après quoi, on la met dans un flacon susceptible d'être bouché, et on la sursature légèrement avec de l'ammoniaque. S'il s'y trouve une petite quantité d'acide phosphorique, celui-ci sera, au bout de quelque temps, précipité à l'état de phosphate barytique, dans la liqueur garantie du contact de l'air; on réunit ce sel sur un filtre, autant que possible à l'abri de l'air, et l'on en détermine le poids, s'il n'est point en trop petite quantité pour s'y opposer. Lors même qu'on peut le peser, la quantité en est trop faible pour permettre d'y déterminer l'acide phosphorique d'après la méthode

qui a été indiquée p. 340. On peut le considérer comme du sous-phosphate barytique intermédiaire (phosphate à quatre cinquièmes d'acide), et calculer, d'après cette donnée, l'acide phosphorique qu'il contient.

La liqueur séparée par la filtration du phosphate barytique, quand on en a trouvé, est mêlée avec un excès d'une dissolution de carbonate ammoniacal, afin d'éliminer la baryte, et après avoir réuni le carbonate barytique sur un filtre, on évapore cette liqueur jusqu'à siccité. On fait alors rougir le résidu sec, pour dégager le chlorure ammonique. On dissout le sel calciné dans de l'eau, on ajoute à la dissolution une dissolution de chlorure platinique ou de chlorure sodico-platinique, on évapore le tout jusqu'à siccité, à une très-douce chaleur, et on dissout le résidu dans de l'alcool à 0,84 de pesanteur spécifique. Si l'eau minérale contenait de la potasse, il reste du chlorure potassico-platinique non dissous, d'après la quantité duquel on détermine celle de la potasse.

e) Si l'on soupçonne de la lithine dans l'eau minérale, ou si l'analyse qualitative en a déjà fait découvrir, comme la quantité en est toujours assez insignifiante, il faut consacrer à sa détermination la totalité des sels solubles provenant du résidu sec d'un grand volume d'eau, dont on connaît le poids. A la dissolution de ces sels on ajoute une dissolution de phosphate sodique, avec un peu de carbonate sodique libre, on évapore le tout jusqu'à siccité, et on obtient le phosphate sodico-lithique de la manière qui a été indiquée précédemment (p. 9).

Lorsqu'on a déterminé la quantité de soude, ainsi que les petites quantités de potasse et de lithine, quand, d'un autre côté, on sait combien l'eau minérale contient d'acide sulfurique et d'acide hydrochlorique, on calcule d'après cela la quantité du sulfate et du chlorure sodiques, puis, d'après la perte, on trouve celle de l'acide carbonique ou du carbonate sodique. La petite quantité de potasse peut

être calculée comme sulfate potassique, et celle de lithine comme carbonate lithique ; mais il y a jusqu'à un certain point de l'arbitraire à agir ainsi, car c'est admettre que, dans le mélange salin, les plus fortes bases sont combinées avec les plus forts acides.

f) Il reste encore à décrire la marche qu'on doit suivre pour analyser les principes constituans de l'eau minérale qui ont refusé de se dissoudre dans l'eau par laquelle on a traité le résidu de l'évaporation de cette dernière. On les dissout dans de l'acide nitrique, et on évapore la dissolution jusqu'à siccité. L'opération doit être faite dans un creuset de platine, qu'on couvre avec une plaque de verre pendant l'évaporation. S'il existe une combinaison de fluor, on trouve le verre un peu attaqué, surtout en passant l'haleine dessus. C'est ce qui a lieu principalement lorsqu'on fait sécher sur la plaque de verre les gouttes qui s'y déposent. Quand le verre n'est point attaqué ainsi, on peut compter sur l'absence de toute combinaison de fluor.

La masse saline desséchée est ensuite humectée avec de l'acide nitrique, et une demi-heure après on verse de l'eau dessus. Celle-ci laisse, sans le dissoudre, de l'acide silicique, dont on détermine le poids.

g) La dissolution nitrique séparée de l'acide silicique par la filtration, est ensuite sursaturée avec de l'ammoniaque pure. Le précipité plus ou moins considérable qui résulte de là est filtré rapidement, et autant que possible à l'abri du contact de l'air.

h) Prenant alors la liqueur qui a été séparée de ce précipité, on en précipite par l'oxalate ammonique la chaux, qui peut contenir quelquefois une trace d'oxide de manganèse, lorsque ce corps n'existe pas en trop petite quantité dans l'eau minérale (p. 56). L'oxalate calcique est converti en carbonate calcique, de la manière qui a été indiquée p. 16 et 17. La quantité d'oxide de manganèse est ordinairement si peu considérable dans le précipité d'oxalate

calcique, qu'après avoir dissous le carbonate calcique dans de l'acide hydrochlorique, on peut à peine le séparer de la chaux par le moyen du sulfhydrate ammonique.

La chaux précipitée peut souvent contenir encore de la strontiane. Après avoir pesé le carbonate calcique, on le dissout dans de l'acide nitrique, et l'on en sépare la strontiane, qui s'y trouve ordinairement en très-petite quantité, par les moyens qui ont été indiqués p. 18. Il est nécessaire d'examiner la strontiane qu'on obtient, pour voir si elle contient de la chaux (t. I, p. 354).

i) La liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration contient la plus grande partie de la magnésie existante dans l'eau minérale. Comme il ne s'y trouve d'autre acide que de l'acide nitrique, on peut l'évaporer jusqu'à siccité, et calciner fortement le résidu sec, afin d'obtenir la magnésie. Il ne serait pas possible d'agir ainsi dans le cas où, au lieu d'acide nitrique, on aurait employé du chlorure ammonique pour dissoudre le résidu insoluble. On pèse la magnésie calcinée. Ordinairement elle contient encore un peu de carbonate sodique, celui-ci formant, avec le carbonate magnésique, un sel double très-peu soluble, qui se décompose par la calcination, quand la magnésie perd son acide carbonique. Par la même raison aussi, on trouve souvent un peu de magnésie en redissolvant les sels solubles dans l'eau, ainsi qu'il a été dit plus haut (en *c*).

On traite le résidu calciné par de l'eau, qui dissout le carbonate sodique, dont on évapore la dissolution jusqu'à siccité, afin de déterminer la quantité de ce sel. Il faut le saturer avec de l'acide hydrochlorique, pour voir s'il ne se produit pas par là une petite quantité d'un sel déliquescent, ce qui annoncerait la présence de la magnésie dans le carbonate sodique.

La magnésie calcinée peut contenir encore un peu d'oxide de manganèse. Après l'avoir dissoute dans de l'acide hy-

drochlorique, qui laisse souvent une trace d'acide silicique, et avoir saturé la dissolution avec de l'ammoniaque, on doit chercher à précipiter cet oxide, sous la forme de sulfure manganeux, au moyen du sulfhydrate ammonique. Il suffit ensuite de calciner fortement la petite quantité de sulfure qu'on obtient, et de calculer le résidu comme oxide mangano-manganique. Ce n'est qu'après en avoir déduit le poids de celui du carbonate sodique obtenu, qu'on obtient celui de la magnésie.

Pour se convaincre mieux encore que la quantité de magnésie qu'on a obtenue est exacte, on peut prendre la liqueur séparée du sulfure manganeux par la filtration, et, après y avoir détruit l'excès de sulfhydrate ammonique par l'acide hydrochlorique, en précipiter la magnésie dissoute au moyen du phosphate sodique, avec addition d'un peu d'ammoniaque.

k) Le précipité que l'ammoniaque a fait naître (en *g*) dans la dissolution nitrique des terres, est dissous dans de l'acide hydrochlorique. Cette dissolution renferme, à l'état d'oxide ferrique, la totalité de l'oxide ferreux existant dans l'eau minérale. Souvent encore elle contient de petites quantités d'alumine et d'acide phosphorique, et même aussi, quand ce dernier est un peu abondant, de la chaux, avec un peu de magnésie, en proportion d'autant plus considérable, que la liqueur qui a été séparée de l'acide silicique par la filtration était moins acide.

La dissolution hydrochlorique est sursaturée avec une dissolution de potasse pure, avec laquelle on le fait ensuite bouillir. Le précipité d'oxide ferrique qu'on obtient de cette manière, est dissous dans de l'acide hydrochlorique, et, après la saturation de la dissolution avec de l'ammoniaque, précipité par le sulfhydrate ammonique. Le sulfure de fer qui résulte de là, et qui peut contenir un peu de sulfure manganeux, est traité ainsi qu'il a été dit p. 63. On em-

ploie les moyens connus pour séparer du fer la petite quantité de manganèse.

La liqueur séparée du sulfure de fer, et qui peut contenir un peu d'acide phosphorique, avec des traces d'autres substances, est sursaturée légèrement avec de l'acide hydrochlorique, pour détruire le sulfhydrate ammonique qui s'y trouve, et filtrée ensuite, après la séparation du soufre. L'ammoniaque peut produire, dans la dissolution hydrochlorique filtrée, un très-léger précipité, qui consiste principalement en phosphates calcique et magnésique.

La liqueur alcaline de laquelle on a séparé l'oxide ferrique, est sursaturée avec de l'acide hydrochlorique. On la laisse ensuite reposer pendant quelque temps, et on la chauffe, afin que tout l'acide carbonique s'en dégage. L'ammoniaque peut alors y déterminer un faible précipité, qui peut contenir de l'alumine et de l'acide phosphorique. La quantité en est ordinairement si petite, qu'il est difficile de parvenir à en séparer les principes constituans, d'après la méthode qui a été exposée p. 338, C'est pourquoi il faut se contenter, dans la plupart des cas, d'y constater la présence de l'acide phosphorique, par le moyen de l'acide borique et du fil de fer, au chalumeau, et de s'assurer qu'il ne contient point d'autre base que l'alumine, ce que l'on reconnaît déjà à ce que le précipité devient d'un beau bleu, lorsque après l'avoir imbibé d'une dissolution de nitrate cobaltique, on le chauffe fortement à la flamme du chalumeau.

Dans l'analyse de ce précipité obtenu (en *g*) au moyen de l'ammoniaque, on peut aussi recourir avec avantage à la méthode dont il a été parlé p. 343. On dissout le précipité dans de l'acide hydrochlorique, on neutralise la dissolution avec du carbonate ammoniacal, et on précipite l'oxide ferrique par l'ébullition.

Si l'eau minérale contient une combinaison de fluor, elle se trouve ordinairement dans ce précipité produit en *g*

par l'ammoniaque, parce qu'en général le fluor existe à l'état de fluorure calcique. Lorsque, dans le cours de l'analyse qualitative, on a acquis la conviction de l'existence du fluor dans l'eau minérale, on dissout dans de l'acide nitrique, ainsi qu'il a été dit en *f*, les parties constituantes de cette eau que l'évaporation a rendues insolubles dans l'eau, mais on n'évapore pas la liqueur jusqu'à siccité, pour obtenir l'acide silicique: on la sépare par la filtration de l'acide silicique qui ne s'est point dissous dans l'acide nitrique, et on la sursature ensuite avec de l'ammoniaque; on calcine et on pèse le précipité, puis, après l'avoir mis dans un creuset de platine, on verse dessus de l'acide sulfurique, qui dégage de l'acide hydrofluorique, et même de l'acide hydrofluosilicique, quand le précipité contenait de l'acide silicique. La masse acide est dissoute dans une grande quantité d'eau, et l'on verse de l'ammoniaque dans la dissolution, pour en précipiter l'oxide ferrique, ainsi que l'acide phosphorique, l'alumine et une trace de magnésie. On filtre le précipité, en le garantissant du contact de l'air, puis on l'analyse comme il a été dit précédemment. L'oxalate ammonique, versé dans la liqueur filtrée, en précipite la chaux, qui existait à l'état de fluorure calcique dans l'eau minérale.

Si l'on analyse une eau minérale ferrugineuse qui ait été envoyée dans des bouteilles ou dans des cruches bouchées avec du liége, une petite partie de l'oxide ferrique s'est combinée avec le tannin du bouchon, et a teint ce dernier en noir; une autre portion, plus considérable, s'est déposée sur les parois du vase, avec lesquelles elle a souvent contracté une adhérence si forte, qu'on ne peut plus l'en détacher par aucun moyen mécanique. La seule ressource alors est de la dissoudre au moyen de l'acide hydrcchlorique étendu; on doit aussi mettre le bouchon noirci en digestion dans un peu de cet acide. Les deux dissolutions hydrochloriques peuvent ensuise être réunies

avec la dissolution dans l'acide hydrochlorique du précipité que l'ammoniaque a produit en *g*.

Dans le calcul des principes constituans de l'eau minérale qui sont insolubles dans l'eau, on admet comme fluorure calcique la quantité de fluor qu'on a trouvée, parce que c'est probablement sous cette forme qu'il existe presque toujours dans les eaux minérales. La chaux, la strontiane et la magnésie sont comptées comme carbonates simples, parce qu'elles sont à cet état dans le résidu insoluble par l'eau, quoiqu'elles soient à celui de bicarbonates dans l'eau minérale elle-même. Par la même raison aussi, on admet le fer et le manganèse à l'état d'oxide ferrique et d'oxide manganique, bien que les deux métaux soient à celui de bicarbonates ferreux et manganeux dans l'eau minérale. Quant à l'alumine, celle-ci la contient à l'état de phosphate, de sulfate ou de chlorure aluminique.

Détermination des principes volatils de l'eau minérale. Il n'y a ordinairement que du gaz acide carbonique dont on doive déterminer le volume dans des eaux minérales. Ce gaz peut être mêlé avec des quantités insignifiantes de gaz oxigène et de gaz nitrogène. Il sera question plus tard des moyens de déterminer le gaz sulfide hydrique dans les eaux minérales.

Il est souvent difficile de déterminer avec exactitude le volume du gaz acide carbonique dissous dans l'eau minérale. Les eaux minérales qui en sont très-chargées contiennent les carbonates alcalins et terreux dissous à l'état de bicarbonates, et souvent il s'y trouve en outre autant d'acide carbonique libre que l'eau saline peut en dissoudre à la température qui lui est propre. Ordinairement on détermine le volume du gaz acide carbonique dissous, en faisant bouillir une quantité connue d'eau minérale, pour en chasser tous les principes gazeux. Quoique l'on puisse dégager par là l'acide carbonique qui existe à l'état de simple dissolution dans l'eau, cependant du gaz acide

carbonique s'échappe en même temps des bicarbonates dissous. Les bicarbonates terreux perdent la moitié de leur acide carbonique, et se convertissent en carbonates simples. Quant à la quantité de cet acide qu'abandonnent les bicarbonates alcalins, on ne peut pas la déterminer avec la précision convenable, parce que leurs dissolutions ne perdent complètement le quart de leur acide carbonique, pour se convertir en sesquicarbonates, que quand on les fait bouillir sous la pression ordinaire de l'atmosphère, et que cette perte n'a point lieu quand elles ont à surmonter en outre la résistance d'une colonne de mercure, même peu considérable, comme il arrive toutes les fois qu'on est obligé de recueillir sur du mercure le gaz acide carbonique qui se dégage.

L'acide carbonique qui se dégage d'une eau minérale par l'effet d'une ébullition prolongée, est ordinairement porté, dans le résultat de l'analyse, sous le nom d'acide carbonique libre ou à demi combiné. Cette expression a quelque chose de vague, comme on peut en juger d'après ce qui vient d'être dit.

La détermination exacte de la quantité d'acide carbonique qui peut être dégagée d'une eau minérale par l'ébullition, devient souvent difficile, lorsque l'eau contient beaucoup de ce gaz, parce qu'au moment où l'on en débouche une bouteille qui a été remplie à la source et bouchée avec tout le soin possible, une certaine quantité d'acide s'échappe avec violence, et se trouve ainsi perdue. Par conséquent, pour qu'on puisse procéder à cette détermination dans le laboratoire, loin de la source, il faut que l'eau minérale ait été mise en bouteille d'une manière particulière.

G. Bischoff emploie à cet effet la méthode suivante: On prend une bouteille de verre *a* (pl. II, fig. 9) dans laquelle de l'eau puisse être chauffée jusqu'à l'ébullition sur un feu de charbon, sans qu'elle casse: on y met un

bouchon de liége, qui la ferme bien, et qui soit percé d'un trou, dans lequel on adapte un robinet en laiton *b*, de telle manière qu'un tube *c*, qui y est joint, remplisse exactement ce trou. Le robinet *b* est garni supérieurement d'une plaque en laiton *d*, sur laquelle une seconde plaque *e* a été ajustée avec soin. Ces deux plaques, entre lesquelles on en interpose une de cuir, peuvent être serrées hermétiquement l'une contre l'autre au moyen de trois vis, et le tube *f* est luté dans un ajutage *e* de la plaque supérieure.

Pour remplir cette bouteille, on la plonge aussi profondément que possible dans l'eau minérale, et lorsque le liquide y est arrivé à peu près jusqu'en *g*, on met de suite le bouchon que traverse le robinet. Alors on retourne la bouteille, et on la porte dans le laboratoire où l'eau doit être analysée. Il va sans dire qu'on a dû laisser chez soi la plaque *e* avec le tube *f*, qui s'adapte également à toutes les bouteilles munies d'un pareil robinet.

Quant à ce qui concerne le remplissage de ces bouteilles, avec un peu d'habitude, on l'exécute aisément, en retirant à temps la bouteille de l'eau, afin qu'il n'y entre ni trop ni trop peu de liquide. Si cependant on avait puisé trop ou trop peu d'eau, il ne faudrait ni retirer celle qui est en excès dans le premier cas, ni en ajouter dans le second, car il pourrait arriver qu'il se perdît un peu de gaz acide carbonique, ou qu'en retirant de l'eau il rentrât dans le vide de la bouteille une certaine quantité de ce gaz provenant de l'eau qui s'écoulerait. Il convient donc alors de vider entièrement la bouteille, et de la remplir de nouveau, après l'avoir secouée vivement dans l'air atmosphérique, à plusieurs reprises, et même avoir soufflé plusieurs fois de l'air dans son intérieur, afin de chasser complètement le gaz qui aurait pu rentrer dans la bouteille pendant qu'on la vidait. Cette précaution est indispensable; quand on la néglige, il reste dans la bouteille

du gaz acide carbonique provenant de l'eau épanchée, et que, dans l'analyse subséquente, on comprendrait dans la détermination à laquelle on se propose d'arriver par cette dernière. Il ne faut pas non plus, avant de remplir la bouteille, la rincer avec l'eau minérale, parce que l'inconvénient dont il vient d'être parlé se reproduirait alors à un plus haut degré encore.

Lorsqu'on procède avec la circonspection convenable, le vide depuis *g* jusqu'en *c* ne peut contenir autre chose que de l'air atmosphérique pur. Cependant il se mêle à ce dernier, pendant le transport, soit par l'effet des secousses, soit par l'influence d'une température plus élevée, une certaine quantité de gaz acide carbonique, qui se dégage peu à peu de l'eau minérale, et qu'ensuite, lorsqu'on procède à l'analyse, on doit comprendre dans la détermination, comme appartenant à cette eau.

On voit aisément qu'à quelque distance qu'on transporte ces bouteilles, il ne peut point se perdre de gaz, parce que le bouchon et le robinet sont couverts par l'eau elle-même, et n'entrent point en contact avec l'air qui remplit le vide. Quand bien même le robinet ne fermerait pas exactement, il ne pourrait résulter de là qu'une perte de quelques gouttes d'eau. Pour plus de sûreté, on applique une vessie mouillée autour de la portion du robinet dans laquelle pénètre la clef, et on la fixe avec des liens serrés avec force. Par excès de précaution, on peut encore couvrir de lut le bouchon de liége lui-même.

Dans le laboratoire, avant d'entreprendre l'analyse, on mesure la quantité d'eau que contient la bouteille, au moyen de l'échelle *h*, dressée perpendiculairement sur la planche *i*, et garnie du vernier *k*, qui porte une aiguille. L'expérience terminée, on vide la bouteille, on la remplit d'eau jusqu'à la hauteur marquée par l'aiguille, et on pèse cette dernière.

Pendant le dégagement du gaz, on assujettit la bouteille

sur un support convenable, et l'on fait passer le tube *f* sous une cloche graduée remplie de mercure, puis on ouvre le robinet. Sur-le-champ il s'échappe une quantité considérable de gaz. Mettant ensuite un fourneau de charbon sous la bouteille, on y chauffe l'eau peu à peu jusqu'à l'ébullition, et on la laisse bouillir jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus de bulles. Lorsqu'enfin il ne passe plus que des vapeurs aqueuses, on retire le tube *f* de l'appareil à mercure, et on le plonge dans un vase plein d'eau bouillante. Comme l'épaisseur du verre de la bouteille fait que celle-ci retient la chaleur avec force, l'eau continue long-temps encore à bouillir, et le mercure contenu dans la courbure inférieure du tube *f* reste pendant tout ce temps en repos, emprisonnant le gaz qui est resté. On peut donc retirer sans crainte le tube *f* du mercure et le plonger dans l'eau qui se trouve à côté, sans en boucher l'orifice. Enfin, à mesure que les vapeurs aqueuses se condensent, l'air extérieur refoule l'eau, par le tube *f*, dans la bouteille, où il ne reste ordinairement qu'une très-petite bulle d'air, qu'on mesure. Lors même que l'eau n'est pas parfaitement bouillante, la bouteille ne casse cependant point, si l'on agit avec la circonspection convenable.

Il est vrai qu'en suivant cette méthode on ne peut point, comme l'usage le veut ordinairement, remplir d'eau la bouteille qui sert de vaisseau pour dégager le gaz ; car, si on n'y laissait pas le vide, il est très-probable qu'elle se briserait pendant le transport.

Le gaz contenu dans l'appareil à mercure est mesuré après le refroidissement, en ayant égard, comme il sera dit plus bas, à la température, à la hauteur du baromètre, et à ce que le gaz est complètement saturé d'humidité. Comme il a passé beaucoup de gaz aqueux avec le gaz acide carbonique et l'air atmosphérique, une couche d'eau s'est formée à la surface du mercure, après le refroidissement. Cette eau est saturée d'acide carbonique. On ne commet

pas d'erreur grave en admettant qu'elle a dissous un volume de ce gaz égal au sien. On peut, à tout événement, mesurer la hauteur de la couche d'eau qui se trouve sur la surface du mercure, afin de faire entrer en ligne de compte la pression qu'elle exerce sur le gaz. La bulle d'air qui reste dans la bouteille, après l'expérience, est ajoutée à ce volume de gaz. On fait ensuite absorber le gaz acide carbonique par de l'hydrate potassique. Le gaz restant n'est ordinairement composé que d'air atmosphérique. On peut déterminer le volume de cet air, qui existait peut-être dans l'eau minérale, en déduisant le volume connu *g c* de la bouteille *a*, du volume de l'air atmosphérique obtenu après l'absorption du gaz acide carbonique.

Au reste, quand on veut déterminer avec une parfaite précision la quantité d'air atmosphérique, ou plutôt d'oxigène et de nitrogène, que contient une eau minérale, et surtout quand on présume que ces deux gaz n'y existent pas en même proportion que dans l'atmosphère, ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de remplir entièrement la bouteille avec l'eau qu'on se propose d'examiner. Mais le cas ne se présente peut-être jamais, où l'on pourrait avoir quelqu'intérêt à faire cette recherche.

Veut-on déterminer, non en volume, mais en poids, l'acide carbonique qui se dégage d'une eau minérale par l'ébullition, on peut recourir au procédé qui vient d'être décrit, en lui faisant seulement subir quelques modifications. La bouteille *a*, destinée à recevoir l'eau minérale (pl. II, fig. 10), doit également être munie, dans ce cas, d'un bouchon percé, auquel un robinet en laiton *b* s'adapte de la même manière que dans l'appareil représenté pl. II, fig. 9. Ce robinet *b* est garni d'une douille *c*, courbée à angle droit, dans laquelle, pendant l'expérience, on peut, à l'aide d'un bouchon troué, ajuster un tube de verre *d* courbé à angle droit. On emplit la bouteille d'eau minérale à la source, ainsi qu'il a été prescrit précédemment.

Pour déterminer l'acide carbonique, on ajoute ensuite le tube de verre *d* recourbé à angle droit, on le fait entrer dans un flacon *e* qui puisse recevoir un bouchon, et qui contienne une dissolution de chlorure calcique à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque. Cela fait, on tourne avec beaucoup de précaution le robinet de la bouteille, afin que le gaz acide carbonique ne sorte pas tout à la fois, et d'une manière trop violente, d'où il pourrait résulter qu'une partie de ce gaz se dégageât du flacon *e* sans avoir été absorbée par la liqueur. On allume alors prudemment un feu de charbon sous la bouteille *a*, et l'on chauffe l'eau minérale jusqu'à l'ébullition, état dans lequel on la tient un peu plus d'un quart d'heure.

On soulève ensuite la bouteille *a*, avec le tube de verre *d*, qui doit être lavé rapidement, et l'on introduit ce dernier dans un verre placé tout près de là, qui contient de l'eau échauffée jusqu'à l'ébullition. Lorsque le liquide s'est refroidi dans la bouteille *a*, celle-ci se remplit peu à peu d'eau; il ne reste qu'une très-petite bulle d'air, qu'on peut fort bien négliger.

Le flacon *e* est bouché aussitôt après l'expérience. Lorsque le carbonate calcique qui a été produit, s'est complètement déposé, on le filtre avec rapidité, et on lave le précipité sur le filtre. Il faut éviter autant que possible l'accès de l'air pendant la filtration. Le lavage ne doit pas non plus durer trop long-temps, parce que le carbonate calcique n'est point absolument insoluble dans l'eau. On détermine ensuite la quantité de ce carbonate, en suivant la marche qui a été tracée p. 17, et l'on calcule d'après cela le poids ou le volume de l'acide carbonique.

Il a déjà été dit précédemment, p. 517, qu'on ne peut pas savoir avec certitude combien les bicarbonates alcalins contenus dans l'eau minérale ont perdu d'acide carbonique par l'ébullition. En conséquence, lorsqu'on veut

connaître d'une manière précise la quantité totale de l'acide carbonique existant dans l'eau minérale, il est nécessaire de la déterminer encore après l'ébullition. On peut employer pour cela l'eau minérale bouillie, après que la bouteille dans laquelle on a fait l'expérience s'est remplie d'eau distillée. On en sépare d'abord, par la filtration, le précipité qui s'y est formé pendant l'ébullition, et qui consiste en carbonate calcique, carbonate magnésique, oxide ferrique, etc. On ajoute ensuite à la liqueur filtrée une dissolution de chlorure calcique et de l'ammoniaque libre. Le carbonate calcique qui résulte de là est réuni sur un filtre, à l'abri du contact de l'air. Lorsque l'eau minérale contient beaucoup de sulfate alcalin, le précipité de carbonate calcique peut contenir aussi du sulfate calcique; si l'on ne veut pas séparer ce dernier du carbonate par un lavage prolongé, on peut, après avoir déterminé le poids du précipité, le traiter par un mélange d'acide hydrochlorique et d'alcool, qui laisse sans le dissoudre le sulfate calcique, qu'on doit ensuite laver avec de l'alcool faible. On en détermine le poids, et on apprend par là celui du carbonate calcique, d'après lequel on calcule celui de l'acide carbonique.

Cette analyse devient plus compliquée quand l'eau mirale contient encore du phosphate alcalin; car alors, indépendamment du carbonate et du sulfate calciques, il y a aussi du phosphate calcique dans le précipité produit par un mélange d'une dissolution de chlorure calcique et d'ammoniaque. Mais ce cas n'arrive que très-rarement. Lorsqu'il y a du carbonate calcique dans l'eau minérale, la quantité du phosphate alcalin y est si faible, qu'on peut presque la négliger.

Si, au lieu d'une dissolution de chlorure calcique, on a employé du chlorure barytique pour déterminer l'acide carbonique, le précipité produit, outre du carbonate barytique, contient tout l'acide sulfurique qui existait

dans l'eau minérale, et cet acide s'y trouve à l'état de sulfate barytique, qu'on peut aisément séparer du carbonate, en se bornant à traiter le précipité par l'acide hydrochlorique. A la vérité, le carbonate barytique n'est point absolument insoluble dans l'eau; mais, comme le carbonate calcique ne l'est pas non plus, la dissolution de chlorure barytique mérite ici la préférence sur celle de chlorure calcique.

Analyse des eaux minérales qui contiennent peu de carbonates alcalins, et dans lesquelles les terres sont en grande partie à l'état de sels solubles (eaux salines). — Ces eaux contiennent moins d'acide carbonique libre ou d'autres principes volatils dont il soit important de déterminer la quantité. Les mêmes bouteilles que celles dont il a été parlé précédemment (p. 518), servent pour trouver la pesanteur spécifique de l'eau, et pour pouvoir en mesurer rapidement, avec exactitude, des quantités déterminées.

La marche à suivre dans l'analyse de ces eaux minérales pourrait aussi ressembler à celle qui vient d'être décrite. Mais ordinairement on emploie de l'alcool pour séparer les sels solubles de ceux qui sont peu solubles et que ce menstrue ne dissout point.

a.) On prend une quantité déterminée de l'eau minérale, et on l'évapore jusqu'à siccité, en observant les précautions qui ont été indiquées précédemment (p. 506), afin de déterminer les quantités des principes fixes qu'elle contient.

Lorsqu'on donne une chaleur trop forte, dans cette opération, si l'eau contient du chlorure magnésique, une partie de ce sel ets décomposée avec dégagement d'acide hydrochlorique. Quand on veut déterminer d'une manière rigoureuse la quantité des principes fixes, le mieux qu'on puisse faire, dans ce cas, c'est de chauffer le résidu sec à l'air jusqu'au rouge obscur et jusqu'à l'entière destruction de la matière extractive de l'eau, qu'il est cependant difficile d'effectuer, lorsque celle-ci est

abondante. Comme ordinairement la totalité de la magnésie se trouve à l'état de chlorure magnésique dans l'eau minérale, on calcule à combien de chlorure magnésique correspond celle qui est restée dans le résidu insoluble, et on augmente de cette quantité le poids des principes fixes.

Les sels aluminiques, lorsque l'eau minérale en contient, perdent aussi une partie de leur acide, et deviennent insolubles dans l'eau.

b.) Le résidu fixe est mis en digestion pendant longtemps avec une quantité sextuple de la sienne d'alcool à 0,833 de pesanteur spécifique. On facilite l'action du menstrue sur le sel en pulvérisant ce dernier avec la circonspection convenable avant de l'y soumettre. Le vase est ensuite couvert d'une plaque de verre, pour empêcher autant que possible l'alcool de s'évaporer.

On passe ensuite la dissolution alcoolique à travers un filtre pesé. On nettoye la capsule de tout ce qui ne s'est pas dissous avec de l'alcool, qu'on jette aussi sur le filtre, et l'on cherche à détacher le plus exactement possible ce qui a pu rester adhérent aux parois de ce vase, soit avec la barbe d'une plume, soit en le frottant avec le doigt. Les parties non dissoutes sont lavées avec de l'alcool chaud, jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus rien.

L'alcool dissout principalement les combinaisons de chlore existantes dans l'eau minérale, comme le chlorure calcique, le chlorure magnésique, quand une calcination trop forte ne l'a point rendu insoluble dans ce menstrue, le chlorure potassique et le chlorure sodique. Les sulfates et carbonates alcalins et terreux restent sans se dissoudre dans l'alcool.

Les chlorures potassique et sodique étant beaucoup plus difficiles à dissoudre dans l'alcool, surtout quand ce dernier est très-fort, que les chlorures calcique et magnésique, on a coutume de traiter d'abord le résidu fixe de l'eau minérale avec de l'alcool absolu, dans la vue de n'enlever que

les chlorures calcique et magnésique, et de laisser les chlorures potassique et sodique, qu'on dissout ensuite au moyen de l'alcool à 0,833 de pesanteur spécifique. Cependant on ne peut point éviter, dans cette opération, qu'une petite quantité de chlorure sodique se dissolve, en même temps que les chlorures calcique et magnésique.

Si le résidu de l'eau minérale n'a point été calciné, mais que cette dernière ait été évaporée presque jusqu'à siccité, avec ménagement, à une chaleur douce, l'alcool dissout aussi une grande partie de la substance organique qu'elle contenait.

c.) La dissolution alcoolique des sels est évaporée jusqu'à siccité, avec circonspection, et l'on détermine la quantité du résidu fixe. On traite ensuite ce résidu par l'eau; il s'y dissout complètement, lorsque le chlorure magnésique dissous dans l'alcool n'a point été décomposé en partie par une dessiccation trop forte. Souvent aussi il reste des portions d'une matière organique, de nature résineuse, quand elles n'ont point été brulées pendant la calcination du résidu fixe provenant de l'eau minérale évaporée.

On verse un peu d'acide sulfurique dans la dissolution, pour la rendre acide, et on y ajoute une dissolution de nitrate argentique, afin de précipiter tout le chlore à l'état de chlorure argentique. Si l'eau minérale contient une combinaison d'iode, de l'iodure argentique se trouve mêlé avec le chlorure argentique, et l'on peut séparer ces deux sels l'un de l'autre.

L'excès de nitrate argentique qu'on a versé dans la liqueur est ensuite précipité à l'état de sulfure d'argent, par le moyen d'un courant de gaz sulfide hydrique. Le liqueur séparée de ce précipité par la filtration, est chauffée pendant long-temps, pour la débarrasser du gaz sulfide hydrique qu'elle tient en dissolution; après quoi on la sature avec de l'ammoniaque, et, par le moyen d'une

dissolution d'oxalate ammonique, on en précipite la chaux, que l'on détermine.

La liqueur séparée de l'oxalate calcique par la filtration est évaporée jusqu'à siccité, et le résidu sec calciné dans un creuset de platine, jusqu'à ce que les nitrates soient entièrement décomposés. Il est bon, après la calcination, de mettre un petit morceau de carbonate ammoniacal dans le creuset, et de recommencer à le faire rougir avec force. Le résidu consiste alors en magnésie, ainsi qu'en carbonate sodique et en carbonate potassique, s'il existe de la potasse dans l'eau minérale.

Le résidu calciné et pesé est traité par l'eau, qui dissout les carbonates alcalins et laisse la magnésie. On détermine la quantité de cette dernière, après quoi les alcalis, si tous les deux se trouvent dans l'eau, sont séparés l'un de l'autre en suivant la méthode qui a été indiquée p. 6.

d.) La portion du résidu sec de l'eau minérale que l'alcool a refusé de dissoudre (en *b*), est traitée par de l'eau chaude, jusqu'à ce que celle-ci ne dissolve plus rien. L'eau dissout principalement des sulfates, comme du sulfate sodique, et aussi du sulfate potassique, du sulfate magnésique et du sulfate calcique. Lorsque ce dernier est abondant, il faut une grande quantité d'eau pour en opérer la dissolution.

On verse dans la dissolution, afin de la rendre acide, assez d'acide acétique pour qu'en la sursaturant avec de l'ammoniaque, il ne se précipite point de magnésie. Puis, à la liqueur contenant de l'ammoniaque en excès, on ajoute une dissolution d'oxalate ammonique, pour précipiter la chaux.

La liqueur séparée de l'oxalate calcique est rendue acide par de l'acide acétique; après quoi, en y versant une dissolution d'acétate barytique, on précipite l'acide

sulfurique à l'état de sulfate barytique, dont on détermine la quantité.

La dissolution séparée du sulfate barytique par la filtration est évaporée jusqu'à siccité, et le résidu sec calciné jusqu'à la destruction de l'acide acétique qu'il contient. On traite la masse calcinée par l'eau, qui dissout les carbonates alcalins et laisse la magnésie, ainsi que le carbonate barytique. On évapore la dissolution des alcalis jusqu'à siccité, afin de déterminer la quantité de ces derniers. Puis on sépare les alcalis d'après la méthode indiquée p. 6.

Ce que l'eau n'a point dissous est sursaturé avec de l'acide sulfurique étendu. On sépare par la filtration le sulfate barytique, qu'on rejette, de la dissolution du sulfate magnésique, qu'on évapore jusqu'à siccité, après quoi on détermine la quantité de ce sel.

e.) Le résidu qui n'a été dissous ni par l'alcool ni par l'eau, est traité par l'acide nitrique, qui laisse ordinairement de l'acide silicique. On évapore le tout jusqu'à siccité, dans une capsule de platine, on humecte la masse sèche avec de l'acide nitrique, et quelque temps après on la traite par de l'eau, qui laisse un résidu non dissous d'acide silicique. La dissolution nitrique séparée de l'acide silicique par la filtration peut contenir de la magnésie, de la chaux, et parfois aussi de la strontiane, qui se trouvaient à l'état de carbonates dans le résidu. Lorsqu'il y a beaucoup de chlorure magnésique dans l'eau minérale, et qu'on a fait chauffer le résidu avec une grande force, la magnésie souvent se trouve en quantité considérable dans la dissolution nitrique; alors aussi cette dernière contient encore de l'acide hydrochlorique. Dans certains cas, la dissolution nitrique contient aussi de l'acide phosphorique, du fluorure calcique, de l'alumine (soit lorsque celle-ci est combinée avec de l'acide phosphorique, soit lorsque les sels aluminiques de l'eau minérale ont été fortement calcinés dans le résidu sec), de l'oxide ferrique

et de l'oxide manganique. On examine cette dissolution de la même manière que la dissolution nitrique du résidu insoluble de l'eau minérale chargée d'acide carbonique, en suivant la marche qui a été tracée p. 512 (en *f.*)

A proprement parler, le traitement par l'alcool des principes fixes d'une eau minérale n'est point une méthode qu'on puisse beaucoup recommander, surtout lorsque la quantité de sulfate calcique contenue dans l'eau n'est pas très-considérable, et qu'on peut se procurer cette dernière à discrétion. Il vaut mieux n'avoir recours qu'à l'eau pour séparer le résidu fixe en parties solubles et parties insolubles, ce qui exigerait à la vérité une quantité d'eau considérable, si le sulfate calcique était fort abondant. On détermine ensuite les quantités de chlore, d'acide sulfurique et de bases contenues dans la dissolution aqueuse, en suivant la marche qui a été indiquée p. 509 et 510.

Lorsque, dans l'analyse qualitative d'une eau minérale, ou plutôt d'une eau de puits, on y a découvert de l'acide nitrique, la détermination quantitative de cet acide présente des difficultés. Si l'on a traité le résidu de l'évaporation de l'eau par de l'alcool, les nitrates ont ordinairement été dissous par ce menstrue. Cependant, si l'eau contient de la potasse, le nitrate potassique se trouve dans le résidu dont l'alcool n'a point opéré la dissolution.

Quand on a déterminé les quantités de bases, de chlore et d'acide sulfurique qui existent dans les sels de l'eau, et calculé avec combien de bases ces deux derniers corps sont combinés pour produire des sels neutres, on peut trouver la quantité de l'acide nitrique en admettant que le surplus des bases est combiné avec lui. Veut-on déterminer cette quantité d'une manière immédiate, il faut prendre une dissolution des sels, en précipiter tout le chlore au moyen d'une dissolution de nitrate argentique, séparer le chlorure argentique par la filtration, évaporer avec ménagement la liqueur filtrée, et, après l'avoir concentrée,

la traiter par l'acide sulfurique, ainsi qu'il a été dit p. 488.

Analyse des eaux minérales sulfureuses. — Dans l'analyse des eaux minérales qui contiennent du gaz sulfide hydrique libre, ou un sulfure métallique formant un sulfhydrate avec le sulfide hydrique (eaux hépatiques), on commence par déterminer la quantité de soufre qui existe tant dans le sulfide hydrique que dans le sulfure métallique. Pour y parvenir, on verse dans une quantité déterminée de l'eau minérale, une dissolution d'un sel métallique qui soit susceptible de donner un sulfure métallique insoluble. On choisit à cet effet une dissolution de nitrate argentique, d'acétate plombique ou de sulfate cuivrique.

Lorsqu'on détermine la quantité du soufre dans l'eau minérale par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique, il faut ajouter à cette dernière un excès d'ammoniaque, qui empêche que du chlorure argentique se précipite en même temps que le sulfure d'argent, et qui permet seulement, dans le cas où il y aurait des combinaisons d'iode, qu'il se précipite de l'iodure argentique, quand l'ammoniaque elle-même ne produit pas de précipité dans l'eau minérale. Si ce dernier cas a lieu, on peut, avant de verser la dissolution de nitrate argentique dans l'eau minérale, ajouter de l'ammoniaque à cette dernière, séparer par la filtration le précipité qui s'est produit, et ensuite précipiter du sulfure d'argent au moyen de l'oxide argentique. Après que le sulfure s'est bien rassemblé au fond de la liqueur, on le réunit sur un filtre pesé, et l'on en détermine la quantité, d'après laquelle on calcule celle du soufre contenu dans l'eau minérale.

Si, pour déterminer le soufre, on emploie une dissolution d'acétate plombique à laquelle on a ajouté de l'acide acétique libre, en même temps que le sulfure de plomb, il se précipite aussi du sulfate plombique et même du chlorure plombique.

Si l'on se sert d'une dissolution de sulfate cuivrique, il ne se précipite rien autre chose que du sulfure de cuivre, quand on a eu soin d'ajouter un acide libre à la dissolution cuivrique. Mais comme le sulfure de cuivre absorbe aisément un peu d'oxigène pendant qu'on le filtre, on ne peut point en déterminer la quantité aussi exactement que celle du sulfure d'argent, ce qui fait qu'on doit accorder la préférence à la dissolution de nitrate argentique pour déterminer le soufre de l'eau minérale.

Après avoir déterminé de cette manière la proportion du soufre dans une quantité donnée d'eau minérale, on prend une autre portion de cette dernière, dont on détermine les principes fixes, qu'on examine d'après les méthodes qui ont été décrites précédemment. Pendant l'évaporation, le sulfure métallique soluble qui est contenu dans l'eau minérale se décompose, circonstance à laquelle on doit avoir égard.

Les eaux minérales dans lesquelles il y a des carbonates alcalins, ne contiennent pas de gaz sulfide hydrique libre, mais un sulfure métallique soluble. Mais si l'eau minérale contient des bicarbonates alcalins, de l'acide carbonique et un sulfure métallique soluble, du gaz sulfide hydrique s'en dégage, avec du gaz acide carbonique, quand on la chauffe dans une cornue.

Lorsqu'une eau minérale contient à la fois de l'acide carbonique et du gaz sulfide hydrique, tous deux à l'état de liberté, ces gaz se dégagent ensemble pendant qu'on fait chauffer l'eau dans une cornue. On détermine le volume du mélange gazeux ainsi obtenu; puis on fait absorber le gaz sulfide hydrique par une dissolution d'acétate plombique à laquelle on a ajouté de l'acide acétique libre, et ensuite on fait absorber le gaz acide carbonique par de l'hydrate potassique. Il reste ordinairement du gaz nitrogène, qui peut quelquefois être mêlé avec une quantité extrêmement faible de gaz oxigène.

Lorsque les gaz dégagés ont été recueillis sur du mercure, il est nécessaire de faire absorber le gaz sulfide hydrique aussitôt après qu'on a déterminé le volume du mélange gazeux, parce que, quand on le laisse en contact avec le mercure, ce métal le décompose lentement, avec formation de sulfure de mercure et mise en liberté de gaz hydrogène.

Avec les eaux minérales qui contiennent beaucoup d'acide carbonique et de gaz sulfide hydrique libres, il s'écoule ordinairement de la source un gaz, dont la quantité est souvent assez considérable pour que l'eau semble être en ébullition continuelle. Pour examiner ce gaz, on le recueille, à la source même, dans un tube de verre gradué. On commence par emplir ce tube avec l'eau de la source, on en plonge l'orifice au dessous du niveau du liquide, on y reçoit les bulles d'air qui se dégagent, on le bouche avec le doigt quand il est plein de gaz, et on le débouche sous le mercure. On fait ensuite absorber le sulfide hydrique et l'acide carbonique en suivant la marche qui vient d'être tracée, et on examine le gaz restant.

Si la quantité du sulfide hydrique contenu dans ce mélange gazeux est tellement faible qu'on n'en puisse pas déterminer exactement le volume par l'absorption, on prend une grande bouteille, dont la capacité soit connue, on la remplit du mélange gazeux, ainsi qu'il vient d'être dit, on en ferme l'orifice avec le doigt ou avec un bouchon de verre usé à l'émeri, et on l'ouvre sous une dissolution de nitrate argentique ou d'acétate plombique à laquelle a été ajouté de l'acide acétique. Au bout de quelque temps, lorsque le gaz s'est refroidi, car il a une température élevée, attendu qu'il se dégage ordinairement de sources chaudes, il pénètre dans la bouteille autant de la dissolution qu'il en faut pour absorber la petite quantité du gaz sulfide hydrique. On rebouche alors la bouteille, on la secoue avec la dissolution, et l'on détermine la quantité de sulfures

d'argente t de plomb qui s'est produite, quantité d'après laquelle on calcule le volume du gaz sulfide hydrique.

Il se trouve souvent aussi dans les eaux minérales contenant un sulfure métallique soluble un hyposulfite, qui a été produit par l'oxidation lente du sulfure métallique. Lorsqu'on a déterminé la quantité du soufre, dans ces eaux, par le moyen d'une dissolution de nitrate argentique, l'hyposulfite s'est trouvé détruit aussi, avec formation de sulfure d'argent et d'un sulfate. On peut alors déterminer la quantité du soufre de l'eau minérale à l'aide d'une dissolution cuivrique, qui donne du sulfure de cuivre (p. 532), et ensuite celle de l'acide hyposulfureux par le moyen d'une dissolution argentique (p. 320).

J'ai indiqué, dans le premier volume de cet ouvrage, comment on s'y prend pour trouver quelques principes rares dans des eaux minérales. On arrive à leur détermination quantitative en suivant les méthodes qui ont été exposées dans ce volume.

Détermination de l'hydrogène dans des combinaisons gazeuses. — Lorsque l'hydrogène est mêlé, à l'état gazeux, avec d'autres gaz, on en détermine le volume, et par conséquent aussi la quantité, par la diminution de volume qui a lieu quand on ajoute une quantité déterminée de gaz oxigène au mélange gazeux, et qu'on met le feu au tout. Cette diminution, s'il reste du gaz oxigène, indique le volume du gaz hydrogène; celui-ci s'élève aux deux tiers du volume du gaz qui a disparu.

On se sert, pour cette expérience, d'un instrument représenté pl. II, fig. 11. Cet instrument se compose d'un tube *a*, qui doit être en verre épais, soudé à l'une de ses extrémités et ouvert à l'autre. Près de l'extrémité soudée, deux fils de fer ou de platine, *b* et *c*, traversent le verre; ces fils sont lutés hermétiquement, ou, si le verre est mince, soudés de manière qu'ils se trouvent placés en face l'un de l'autre, dans l'intérieur du tube, sans se toucher, et à une

distance d'une ou de quelques lignes. La portion des deux fils qui dépasse l'extérieur du tube, peut être arrondie. La capacité intérieure du tube est divisée en parties égales. Dans les expériences qui n'ont pour but que de trouver les proportions relatives de gaz mêlés ensemble, les divisions peuvent être arbitraires; dans d'autres cas, et principalement lorsqu'on veut calculer le poids d'un gaz d'après son volume, on se sert d'un centimètre cube pour unité.

Afin d'obtenir une graduation exacte, on procède de la manière suivante : On fond et on soude un petit tube de verre à l'une de ses extrémités, et on y fait entrer un centimètre cube de mercure, c'est-à-dire que, comme, à quatre degrés au dessus de zéro, il faut un gramme d'eau pour occuper un espace d'un centimètre cube, on prend autant de grammes de mercure que la pesanteur spécifique de celui qu'on emploie dépasse de fois celle de l'eau. Ensuite on coupe le reste du tube de verre tout près de la surface du métal, et on en use plus ou moins du bord suivant qu'il est nécessaire de le faire. On arrive ainsi à disposer l'appareil de manière que, quand on a empli le petit tube de mercure, et qu'avec une petite plaque de verre bien émoulue on a râclé le métal qui dépassait, le tube en contient exactement un centimètre cube. On verse alors ce centimètre cube de mercure dans le tube de verre qu'on se propose de graduer, et qu'on a placé dans une situation bien perpendiculaire; puis, avec un diamant, on marque d'un trait à l'extérieur la hauteur à laquelle s'élève le métal. Cette opération doit être répétée ensuite jusqu'à ce que tout le tube soit gradué.

Pour examiner le mélange gazeux, on emplit le tube de mercure, en évitant avec soin que de petites bulles d'air atmosphérique restent adhérentes à ses parois, ce qui exige qu'on n'emplisse pas d'abord le tube tout-à-fait, qu'on agite le mercure qui y a été introduit, et qu'on passe en-

core la barbe d'une plume le long de ses parois. Lorsqu'ensuite le tube est bien plein de métal, on le plonge dans une cuve à mercure, et on y fait monter une petite quantité du gaz qu'on se propose d'examiner. Ensuite on introduit ce tube *a* dans un verre plus grand *e*, rempli de mercure, et dont la hauteur doit au moins égaler la sienne. Afin de pouvoir enlever le tube *a*, on le pose, au milieu de la cuve à mercure, dans un petit creuset en porcelaine, avec lequel on le met dans le verre *e*. On l'enfonce alors dans le mercure jusqu'à ce que le niveau du métal soit le même dans l'intérieur et à l'extérieur du tube, et on détermine exactement le volume du mélange gazeux. Afin de maintenir le tube dans le mercure, on l'engage dans l'échancrure d'une main susceptible d'être vissée à une plus ou moins grande hauteur le long d'une tige en bois, ainsi que le représente la figure.

Cela fait, on enflamme le mélange de gaz oxigène et de gaz hydrogène, par le moyen d'une étincelle électrique. La meilleure manière d'y parvenir consiste à tourner l'une des extrémités d'une chaîne ou d'un fil métallique autour du fil *b*, et à en appliquer l'autre extrémité à l'armature extérieure d'une bouteille de Leyde chargée *d*. On met alors le bouton de la bouteille en contact avec le fil *c*; une étincelle électrique saute ainsi de *c* en *b*, à travers le mélange gazeux, auquel elle met le feu.

Si le mélange gazeux était composé d'hydrogène et d'oxigène, dans la proportion de deux volumes du premier et de plus d'un volume du second, après la déflagration il reste de ce dernier gaz précisément ce qui s'en trouvait en plus de la moitié du volume du gaz hydrogène. On enfonce alors le tube de verre *a* dans le mercure, jusqu'à ce que le niveau du métal soit le même au dedans et au dehors, et on mesure le volume du gaz oxigène restant. Comme le gaz qui a disparu était composé de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxi-

gène, on trouve aisément ensuite la proportion des gaz qui étaient mêlés ensemble. Si, par exemple, il y avait douze volumes de mélange des gaz hydrogène et oxigène, et qu'après la déflagration il reste trois volumes d'oxigène, le mélange était composé de six volumes d'hydrogène et de six volumes d'oxigène.

Lorsque le mélange gazeux se composait de deux volumes d'hydrogène et de moins d'un volume d'oxigène, le gaz restant est de l'hydrogène. On en mesure le volume, et d'après la quantité du mélange gazeux qui a disparu, on calcule celle de l'hydrogène et celle de l'oxigène. Si par exemple le mélange de gaz oxigène et de gaz hydrogène à examiner s'élève à douze volumes, et qu'après la déflagration il reste trois volumes d'hydrogène, le mélange était composé de neuf volumes d'hydrogène et de trois volumes d'oxigène.

Cependant lorsqu'on ne sait pas si le gaz qui reste après la déflagration est de l'oxigène ou de l'hydrogène, on en détermine le volume, et on y ajoute du gaz oxigène, mais pas moins de la moitié de son volume. Ensuite on fait passer l'étincelle électrique à travers le mélange. S'il ne résulte de là aucune diminution dans le volume du gaz, c'est une preuve que tout ce gaz est de l'oxigène; et s'il se fait une diminution de volume, on conclut de là que le gaz restant d'abord contenait encore de l'hydrogène. Si, par exemple, le mélange de gaz oxigène et hydrogène mis en expérience s'élevait à douze volumes, et qu'après la déflagration il soit resté trois volumes de gaz, à l'égard duquel on ignore si c'est de l'oxigène ou de l'hydrogène, on ajoute à ce gaz un volume et demi d'oxigène, et on fait passer l'étincelle électrique à travers le mélange; le gaz vient-il à disparaître entièrement par là, le résidu de la première déflagration était du gaz hydrogène, et les douze volumes de gaz mis en expérience se composaient de neuf volumes d'hydrogène et trois d'oxigène.

Dans ces expériences, on procède comme il suit pour introduire le gaz oxigène dans le tube de verre : on met un peu de chlorate potassique dans une petite boule soufflée à l'une des extrémités d'un tube de verre, et l'on effile l'autre extrémité de celui-ci, que l'on recourbe en même temps, de manière à faire du tout une petite cornue. On fond alors le chlorate potassique à la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin, et lorsqu'à la rapidité avec laquelle le gaz se dégage, on reconnaît que du gaz oxigène devient libre, on soude la pointe du tube effilée, et on laisse refroidir la petite cornue. Veut-on alors faire passer un peu d'oxigène pur dans un gaz, on casse la pointe de la cornue sous le mercure et on fond le chlorate potassique : on dirige ensuite l'extrémité du col de la cornue de manière que le gaz qui se dégage puisse monter dans le tube de verre.

Il est encore à remarquer qu'un mélange de gaz oxigène et de gaz hydrogène ne prend pas feu par l'étincelle électrique, lorsque le volume de l'un des gaz surpasse de beaucoup celui de l'autre. Si, par exemple, le mélange gazeux contient, d'après Davy, quatorze volumes, et, d'après Humboldt et Gay-Lussac, neuf volumes et demi seulement de gaz oxigène, contre un volume de gaz hydrogène, ou, selon Davy, vingt-six volumes d'hydrogène et un d'oxigène, il ne se fait pas de détonation. Je dirai plus loin comment on doit s'y prendre en pareil cas.

Comme un mélange de gaz oxigène et de gaz hydrogène se dilate extraordinairement au moment de la déflagration, il faut que le volume du mélange gazeux sur lequel on opère ne s'élève qu'au tiers environ de la capacité du tube de verre où l'expérience doit avoir lieu. S'il est plus considérable, on doit craindre que la grande dilatation du gaz n'en fasse sortir une partie du tube, accident qui rendrait naturellement l'expérience inexacte.

Cependant, comme il est à désirer, dans des expériences rigoureuses, qu'on n'opère pas sur des quantités de gaz

trop faibles, on peut se servir pour celle-ci d'un tube à détonation autrement disposé, que Mitscherlich a proposé. Ce tube diffère de celui qu'on emploie ordinairement en ce que, près de son extrémité béante, il offre deux trous placés vis-à-vis l'un de l'autre, et assez grands pour livrer passage à un bouchon de liége qui, en même temps, ferme hermétiquement le tube. On peut remplir le tube du mélange gazeux presque jusqu'au bouchon, et faire ensuite passer l'étincelle électrique à travers, sans avoir à craindre qu'il se brise.

Suivant Dœbereiner, on peut, dans ces expériences, pour déterminer la combinaison des deux gaz, se servir, au lieu de l'étincelle électrique, de platine très-divisé, à l'aide duquel un mélange de gaz hydrogène et de gaz oxigène tenu sur le mercure donne naissance à de l'eau, de même que quand on y met le feu par l'étincelle électrique. On mêle une partie d'éponge de platine avec quatre parties d'argile, et l'on donne au tout la forme d'une boule. On fixe à cette boule un fil de platine, que l'on peut unir à un fil de fer délié et rougi. Après que la boule a été légèrement rougie, on l'introduit, à travers le mercure, dans le mélange. La combinaison du gaz hydrogène et du gaz oxigène s'opère ainsi peu à peu, lorsqu'on a ajouté de l'argile en quantité convenable. Dès que le volume du mélange gazeux ne diminue plus, on retire la boule du tube par le moyen du fil de fer, et on détermine le volume du gaz restant. Du reste, on procède ainsi qu'il a été dit précédemment.

L'emploi de l'éponge de platine présente ce grand avantage qu'il dispense d'avoir, pour examiner le mélange gazeux, un tube de verre dans lequel des fils métalliques aient été mastiqués ou soudés par la fusion. Cependant il ne conduit pas à un résultat si exact que l'inflammation du mélange gazeux par l'étincelle électrique. C'est pourquoi on ne doit jamais se servir de l'éponge de platine

dans des expériences qui exigent une grande précision. Lorsqu'au contraire la quantité de l'un des gaz l'emporte tellement sur celle de l'autre, dans le mélange gazeux, qu'on ne peut plus enflammer celui-ci par l'étincelle électrique, il y a un grand avantage à employer ces boules de platine; seulement elles doivent alors contenir davantage de platine et moins d'argile. Suivant Turner, ce moyen détermine encore la combinaison des deux gaz, lors même que l'un est à l'autre dans la proportion d'un à cent. Cependant il est nécessaire, en pareil cas, d'avoir recours à des tubes d'un plus grand diamètre, parce que l'expérience dure bien plus long-temps dans ceux qui sont étroits.

Dans ces expériences, comme en général dans toutes les analyses quantitatives de gaz, il est absolument nécessaire, surtout quand on opère sur des quantités considérables, de consacrer une attention spéciale à trois circonstances dont on n'a pas besoin de s'occuper dans l'analyse quantitative de corps solides. Lorsqu'on néglige ces précautions, les résultats auxquels on arrive peuvent souvent être frappés d'erreurs graves.

La première et assurément la plus importante de ces trois précautions, consiste à observer la température. Le gaz dont on veut mesurer le volume doit avoir la même température que l'air ambiant. Lorsqu'après avoir fait détoner un mélange de gaz oxigène et de gaz hydrogène, on veut mesurer le gaz restant, il faut attendre assez long-temps pour que le tout soit bien refroidi. Cependant, si la température de la chambre avait changé depuis le moment où l'on a mesuré le volume du mélange gazeux mis en expérience jusqu'à celui où l'on va déterminer le volume du gaz restant, les résultats auraient besoin d'être corrigés. Cette correction doit également avoir lieu dans les expériences sur des gaz dont il sera parlé plus loin, où l'on se propose de comparer le volume d'un gaz quelconque, qui a été mesuré à une certaine température, avec un autre volume

qui a été mesuré et pesé sous une autre température, afin de connaître le poids de ce gaz. Comme, à chaque degré du thermomètre centigrade, les gaz se dilatent par la chaleur de 0,00375 du volume qu'ils occupent à zéro, on calcule d'abord quel serait à zéro le volume du gaz mesuré. Ensuite on trouve aisément combien il faut ajouter à ce volume, lorsqu'on mesure le gaz à une température quelconque au dessus de zéro. Par exemple, on a mesuré 100 volumes du gaz à 10 degrés au dessus de zéro, et l'on veut savoir quel volume ce gaz aurait à 20 degrés. Si les 100 volumes avaient été mesurés à zéro, et qu'ensuite la température se fût élevée de 10 degrés, ils auraient augmenté de 10 × 0,00375, c'est-à-dire de 0,0375 de leur volume, ce qui aurait produit 103,75 volumes. Si la température avait monté à 20 degrés, ils auraient augmenté de 20 × 0,00375, c'est-à-dire de 0,075 de leur volume, ce qui aurait produit 107,5 volumes. Ainsi donc, 100 volumes d'un gaz mesuré à 10 degrés sont au même gaz mesuré à 20 degrés, comme 103,75 sont à 107,5 ; par conséquent les 100 volumes mesurés à 10 degrés deviennent 103,61 volumes à 20 degrés.

L'observation de l'état du baromètre est une seconde circonstance à laquelle il est également nécessaire d'avoir égard dans des analyses rigoureuses de mélanges gazeux. La détermination des changemens que les variations du baromètre font subir au volume d'un gaz est fort simple, puisque ces changemens sont en raison inverse de ceux du baromètre. Ainsi le volume de deux quantités égales des gaz mesurés à 0,760 et à 0,750 mètre de hauteur barométique, sont l'un à l'égard de l'autre dans la proportion de 0,750 à 0,760. Par conséquent, si le volume d'un de ces gaz était 100 à 0,760 mètre d'élévation barométique, il devient 101,3 à 0,750.

Quoique les changemens produits par l'état du baromètre, pendant les expériences, se réduisent souvent à rien lorsque celles-ci ne durent pas plusieurs jours, et

que, dans beaucoup de cas, il ne soit pas nécessaire d'en tenir compte, cependant les corrections qui s'y rapportent deviennent d'une haute importance lorsque, comme il arrive très-fréquemment, le volume du gaz a été mesuré sous une pression moins forte que celle de l'atmosphère indiquée par le baromètre. Quand, par exemple, on a mesuré un mélange gazeux à la pression ordinaire de l'air, dans un tube de verre gradué, sur du mercure dont le niveau soit le même au dedans et au dehors du tube, et qu'ensuite, après que la plus grande partie du gaz a disparu par combustion ou par absorption, le peu de profondeur de la cuve hydrargyrique ne permet pas que, pour mesurer le volume du gaz restant, on enfonce le tube de verre jusqu'au point d'égaliser le niveau du mercure dans son intérieur et à son extérieur, le gaz, par cela même que le métal se trouve plus élevé dans le tube, est plus dilaté. En pareil cas, on mesure exactement la distance entre les deux niveaux du mercure : on déduit cette hauteur de celle du baromètre à laquelle le gaz avait été mesuré précédemment, et l'on connaît alors la véritable pression du gaz restant. Le calcul est le même absolument que dans la circonstance précédente. Si le volume total du gaz a été mesuré à 0,760 mètre d'élévation barométrique, et que, lorsqu'on mesure ce qui reste de gaz, la différence entre les deux niveaux du mercure soit de 0,300 mètre, le gaz restant n'éprouve qu'une pression de 0,460 mètre.

La troisième circonstance à laquelle il faut encore avoir égard est l'état d'humidité des gaz. Lorsqu'un mélange gazeux consiste en oxigène et en hydrogène, et qu'il est parfaitement sec, le gaz restant après la déflagration qu'a produite l'étincelle électrique, est complètement saturé d'humidité par la formation d'eau qui a eu lieu. La même chose arrive à d'autres mélanges gazeux dont une portion a été absorbée au moyen d'un liquide aqueux.

C'est pourquoi, après avoir mesuré le volume du gaz restant, à la manière ordinaire, en mettant le mercure au même niveau dans l'intérieur et à l'extérieur du tube ou de la cloche de verre, il faut encore déduire de ce volume celui du gaz aqueux qui peut être contenu dans le tube en raison de la température. Lorsque le gaz est au maximum d'humidité, on calcule aisément ce volume de gaz aqueux d'après les tables qu'on trouve dans les manuels de chimie et de physique (par exemple dans celui de Berzelius, t. I, p. 416, de la traduction française); ces tables apprennent à quelle hauteur de colonne de mercure le gaz aqueux fait équilibre à chaque degré de température. Si, par exemple, le volume du gaz humide est 100 à 0,760 mètre de hauteur barométrique et à 100° C. de température, il peut s'y trouver une quantité de gaz aqueux qui fasse équilibre à une colonne de mercure de 9,5 millimètres. Ces 9,5 millimètres doivent donc être déduits de l'état barométrique de l'air, lorsqu'on veut savoir quel serait le volume du gaz sec à la hauteur précédemment indiquée du baromètre. Or, 0,760 mètre est à 0,7505 mètre comme 100 volumes du gaz humide sont au gaz sec; donc le volume du gaz sec est de 98,7. Si l'on a fait absorber une partie du gaz par un liquide, il faut aussi tenir compte de la pression de ce liquide, qui se trouve sur le mercure; il vaut mieux cependant, lorsque la chose est praticable, l'absorber avec du papier brouillard.

Il est encore une circonstance à laquelle on doit avoir égard, et sur laquelle Faraday a le premier appelé l'attention. En effet, les gaz secs, lorsqu'on les conserve sur du mercure, sont, au bout d'un long espace de temps, remplacés par de l'air atmosphérique. Ce phénomène tient problablement à ce que le contact entre le verre et le mercure n'est point parfait, et à ce qu'il reste entre les deux corps assez d'espace encore pour que l'échange des gaz ne puisse pas être totalement empêché. Cependant l'échange

complet n'a guère lieu qu'au bout d'une année. Il ne faut donc pas différer trop long-temps l'analyse des gaz, quand on les conserve sur du mercure.

Manière de séparer le gaz hydrogène du gaz nitrogène, et le gaz nitrogène du gaz oxigène. Analyse de l'air atmosphérique. — L'analyse d'un mélange de gaz oxigène avec du gaz nitrogène, ou de gaz hydrogène et de gaz nitrogène, s'exécute absolument de la même manière que celle qui vient d'être décrite. C'est pourquoi j'ai pu me dispenser, dans les chapitres précédens, de tracer la marche qu'on doit suivre dans les opérations de ce genre.

Si le mélange gazeux est composé de gaz hydrogène et de gaz nitrogène, on en détermine le volume, et on y ajoute à peu près la moitié de ce volume de gaz oxigène. Ensuite on détermine de nouveau le volume du mélange gazeux, et l'on fait passer l'étincelle électrique à travers. La diminution du volume donne aisément la quantité de gaz hydrogène qui se trouvait dans le mélange, et qui s'élève aux deux tiers du volume du gaz qui a disparu. Lors même que la totalité du gaz sur lequel on opère aurait consisté en hydrogène, la quantité de gaz oxigène qu'on y a ajouté aurait été suffisante pour le convertir en eau. Le gaz qui reste après la détonation n'est que du nitrogène, plus l'oxigène qui a été mis de trop. On détermine le volume du gaz nitrogène en déduisant le volume du gaz hydrogène de celui du mélange gazeux qui a été mis en expérience.

Lorsqu'un mélange gazeux est composé de gaz oxigène et de gaz nitrogène, comme, par exemple, l'air atmosphérique, la marche de l'analyse est la même; seulement alors, au lieu d'oxigène, c'est du gaz hydrogène qu'on ajoute. Il est un peu plus difficile de se procurer de petites quantités d'hydrogène que de petites quantités d'oxigène. S'il n'y a pas nécessité à ce que le gaz hydrogène qu'on ajoute soit parfaitement exempt de vapeur aqueuse,

on le dégage d'un flacon contenant du zinc et de l'acide sulfurique étendu. Le flacon où l'on met le zinc sur lequel on verse de l'eau, doit être hermétiquement fermé avec un bouchon de liége percé de deux trous; l'un de ces trous livre passage à un entonnoir à long col, qui descend presque jusqu'au fond du flacon; par l'autre, passe un tube de dégagement en verre. Il est bon d'employer un très-petit flacon. Après avoir versé l'acide sulfurique par l'entonnoir, il faut encore attendre jusqu'à ce que le gaz hydrogène ait chassé tout l'air atmosphérique de l'appareil, et qu'il brûle tranquillement lorsqu'on y met le feu. Du reste, le dégagement du gaz doit avoir lieu avec beaucoup de lenteur, afin que ce dernier n'entraîne pas trop d'eau.

On laisse alors parvenir assez de gaz hydrogène dans le mélange gazeux pour que le volume de celui-ci soit doublé. Cette quantité de gaz hydrogène serait suffisante pour convertir en eau la totalité du gaz qu'on examine, si celui-ci n'était que de l'oxigène et ne contenait pas du tout de nitrogène. Cependant lorsqu'on veut analyser l'air atmosphérique, qui contient près de quatre volumes de gaz oxigène contre un de gaz nitrogène, on ajoute moins d'hydrogène, environ la moitié du volume du mélange gazeux. Après avoir mesuré exactement le volume du gaz qui a été ajouté, on fait passer une étincelle électrique à travers le mélange. Un tiers de la diminution de volume indique, comme toujours, le volume du gaz oxigène dans le mélange gazeux mis en expérience. La quantité du gaz oxigène donne celle du gaz nitrogène. Si le mélange de gaz oxigène et de gaz nitrogène s'élevait à 15 volumes, et qu'après l'addition de 7 volumes d'hydrogène, la combustion opérée par l'étincelle électrique ait fait disparaître 9 volumes de ces 22, les 15 volumes en contenaient 3 de gaz oxigène et 12 de gaz nitrogène.

A peine est-il nécessaire, en analysant l'air atmosphérique, d'exécuter la correction relative à l'humidité du gaz mesuré après la détonation, parce que l'air sur lequel on opère n'est pas parfaitement sec, et que le gaz hydrogène qu'on y ajoute est ordinairement fort humide.

Si le mélange gazeux est composé de gaz oxigène, de gaz hydrogène et de gaz nitrogène, on en prend une partie, à travers laquelle, après en avoir déterminé exactement le volume, on fait passer l'étincelle électrique, sans y rien ajouter. Après la détonation, le gaz nitrogène reste mêlé soit avec du gaz oxigène, soit avec du gaz hydrogène. On ajoute alors de l'oxigène, pour voir si le passage de l'étincelle électrique à travers le mélange déterminera encore une diminution de volume. Si cet effet a lieu, c'est une preuve qu'après la première détonation il restait du gaz nitrogène et du gaz hydrogène, et l'on peut alors aisément déterminer la composition du mélange gazeux. Mais s'il ne s'opère aucune diminution de volume, le résidu gazeux de la détonation est un mélange de gaz nitrogène et de gaz oxigène. On y fait passer du gaz hydrogène, et l'on produit une détonation : puis, de la quantité de gaz oxigène calculée d'après la diminution du volume, on déduit celle de ce gaz qui a été ajoutée auparavant.

On a proposé, pour l'analyse de ces mélanges gazeux, et principalement pour celle de l'air atmosphérique, plusieurs autres méthodes, qui ne donnent cependant pas des résultats aussi certains que celle qui vient d'être décrite. Je puis donc les passer ici sous silence. Les plus usitées parmi les méthodes qui consistent à faire absorber le gaz oxigène, sont celles dans lesquelles on opère cette absorption à l'aide du phosphore, du gaz oxide nitrique et du sulfure potassique.

Indépendamment du gaz nitrogène et du gaz oxigène, l'air atmosphérique contient encore de très-petites quan-

tités de gaz acide carbonique et de gaz aqueux. On possède, pour déterminer la quantité de ce dernier, plusieurs instrumens, qui portent les noms d'hygromètres, mais à l'aide desquels on ne peut cependant reconnaître que d'une manière indirecte la proportion d'eau contenue dans l'air atmosphérique.

Brunner se sert d'un appareil fort simple pour déterminer immédiatement la quantité d'eau existante dans l'air atmosphérique (pl. II, fig. 12). Un flacon cylindrique *a* est muni d'un robinet et rempli d'eau. On y adapte hermétiquement en *c* un tube de verre *d e* courbé à angle droit, dont la branche horizontale contient quelques petits morceaux de chlorure calcique, que du coton peu serré, placé en *d* et en *e*, empêche de tomber. En *d* on adapte, au moyen d'un tube en caoutchouc, le tube *g f*, qui contient une substance hygroscopique. Brunner emploie à cet effet autant d'asbeste fine qu'il en faut pour garnir la paroi du tube, et pour multiplier la surface frappée par le courant d'air, autant qu'il est possible de le faire, sans mettre trop d'obstacle au passage de ce dernier. L'asbeste est ensuite humectée, aussi uniformément que faire se peut, avec de l'acide sulfurique anglais ordinaire. Suivant Brunner, l'acide sulfurique mêlé avec de l'asbeste est préférable au chlorure calcique. On a soin, avant l'expérience, de peser exactement le tube.

Tout étant disposé ainsi, on ouvre le robinet, et on laisse écouler l'eau du flacon *a*. Cette eau est reçue dans un autre flacon *i*, où l'on peut la mesurer. Elle est remplacée par un égal volume d'air atmosphérique, qui doit arriver par le tube *g f*, dans l'intérieur duquel il abandonne à l'acide sulfurique l'eau dont il se trouve chargé. Afin que cette soustraction se fasse aussi complètement que possible, il faut que la vitesse avec laquelle l'eau coule par le robinet, soit réglée jusqu'à un certain point. Si l'écoulement était trop rapide, il pourrait se faire qu'une

partie de l'eau contenue dans l'air ne fût point absorbée par l'acide sulfurique.

Si, après l'entier écoulement de l'eau, on pèse le tube *g f*, l'excédant de poids qu'il présente indique la quantité d'eau contenue dans un volume déterminé de l'air. Les morceaux de chlorure calcique qui ont été introduits dans le tube *d e* servent à empêcher qu'une très-petite quantité de vapeur aqueuse provenant de l'eau du flacon *a* aille, à travers ce tube, augmenter le poids de l'acide sulfurique.

Saussure emploie, pour mesurer le gaz acide carbonique de l'air atmosphérique, un ballon d'une capacité connue, qui a une ouverture étroite et susceptible d'être bien fermée. Après qu'on a vidé ce ballon par le moyen de la machine pneumatique, et qu'on y a introduit l'air dont on se propose de faire l'analyse, on y verse de l'eau de baryte, on le bouche, et on le secoue bien ; puis on le laisse en repos pendant long-temps. Cependant l'eau de baryte ne doit pas rester au delà de quelques jours en contact avec l'air, parce qu'autrement, outre du carbonate barytique, il se formerait des cristaux de suroxide de barium. Le carbonate barytique qui a été produit est enlevé par deux opérations. Dans la première, on retire l'eau de baryte, avec le précipité qui y nage, on la laisse déposer, on décante le liquide clair, on lave le précipité et on le dissout dans de l'acide hydrochlorique. La seconde opération consiste à verser de l'acide hydrochlorique dans le ballon, pour détacher de ses parois le carbonate barytique qui pourrait y être resté adhérent. On mêle ensuite les deux liqueurs hydrochloriques l'une avec l'autre, et on les précipite en y versant de l'acide sulfurique. D'après la quantité qu'on obtient de sulfate barytique on calcule celle d'acide carbonique qui existait dans le carbonate barytique.

Une méthode semblable à celle que Brunner employe pour déterminer la quantité d'eau contenue dans l'air atmosphérique, pourrait vraisemblablement très-bien

servir aussi à la détermination de l'acide carbonique qui existe dans ce même air. Il faudrait seulement emplir le tube *g f* d'une substance capable d'absorber aisément le gaz acide carbonique, par exemple, d'hydrate potassique, à l'aide duquel on obtiendrait en même temps l'eau et le gaz acide carbonique de l'air. Si ensuite, par une autre expérience faite avec de l'acide sulfurique, on déterminait la quantité d'eau seule, on connaîtrait par là celle de l'acide carbonique.

Manière de séparer le gaz hydrogène du gaz nitrogène. Détermination de l'ammoniaque. — La manière dont on doit s'y prendre pour analyser un mélange de gaz nitrogène et de gaz hydrogène a été décrite précédemment. Il ne me reste plus qu'à montrer comment on peut séparer d'autres substances et déterminer quantitativement la combinaison chimique de l'hydrogène avec le nitrogène, c'est-à-dire l'ammoniaque. Beaucoup de difficultés se présentent souvent à écarter en pareil cas. La méthode qui procure les résultats les plus exacts, dans l'analyse des combinaisons ammoniacales, consiste à déterminer les substances qui sont combinées avec l'ammoniaque, et à déduire ensuite la quantité de cette dernière d'après la perte qu'on a éprouvée. Comme il a été précédemment traité fort au long de la détermination quantitative des acides inorganiques, je n'ai pas besoin d'exposer la marche à suivre pour arriver à connaître, dans les sels ammoniques solubles, la quantité de l'acide qui s'y trouve combiné avec l'ammoniaque.

Lorsqu'on a déterminé quantitativement l'acide combiné avec l'ammoniaque dans une quantité pesée d'un sel ammonique, la perte en poids n'indique cependant que la quantité collective de l'ammoniaque et de l'eau contenues dans le sel. Toutes les combinaisons que l'ammoniaque forme avec les oxacides contiennent de l'eau, dont une partie au moins est toujours une condition de l'existence du sel,

et ne peut être enlevée à ce dernier sans qu'en même temps il subisse une décomposition.

Quand on veut déterminer la quantité de l'ammoniaque dans une combinaison, on décompose celle-ci à chaud par une quantité déterminée d'une base forte, et on évalue la quantité de l'eau qui est mise à nu dans cette opération. Après la décomposition, l'augmentation du poids de la base qu'on a ajoutée indique la quantité de l'acide qui était combiné avec l'ammoniaque, ce qui fait ensuite connaître celle de l'ammoniaque et de l'eau mises en liberté, prises ensemble. Lorsqu'on a déterminé la quantité de l'eau dans le sel ammonique, rien n'est plus facile que de calculer d'après cela celle de l'ammoniaque. On peut cependant trouver aussi d'une manière immédiate la quantité de l'ammoniaque qui se dégage, en faisant passer cet alcali dans de l'acide hydrochlorique et déterminant la quantité du chlorure ammonique qui se produit ainsi.

Veut-on déterminer la quantité de l'ammoniaque d'après la perte, et évaluer immédiatement celle de l'eau qui est mise en liberté, on procède de la manière suivante : On introduit la quantité de sel ammonique sur laquelle on veut opérer dans un petit matras semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 6. Comme ce matras a besoin d'être en verre très-fort, on ne peut pas le faire en soufflant un tube de verre, et il faut le prendre dans une verrerie. A défaut d'un pareil vaisseau, on se sert d'une petite cornue. Après avoir déterminé le poids du matras ou de la cornue, on y introduit la quantité jugée convenable du sel réduit en poudre fine, et on nettoie le col du vaisseau avec la barbe d'une plume; puis on pèse une seconde fois, et on apprend ainsi quelle est la quantité de sel qui va être mise en expérience. Cela fait, on introduit dans le matras de la chaux pure et pulvérisée, en prenant de préférence du marbre de Carrare calciné. Il faut mettre de cette chaux un poids un peu plus que double de celui du

sel ammonique. On mêle aussi exactement que possible les deux substances l'une avec l'autre, en secouant le matras, et on pèse de nouveau. Puis on effile le col du matras à la lampe, et on le tire en une longue pointe, qu'on recourbe de manière à donner au vaisseau la forme d'une cornue. Si l'on se sert d'une cornue, on en tire également le col en pointe. Après cette opération, on pèse pour la quatrième fois le matras ou la cornue. Ensuite on adapte au col, par le moyen d'un tube en caoutchouc, un petit récipient *b*, semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 7. Ce récipient est rempli de morceaux entiers d'hydrate potassique, et mis en communication avec un petit tube de verre *c*, également plein d'hydrate potassique. Le tube *c* et le récipient *b*, avec le tube de caoutchouc, sont pesés avant l'expérience.

L'appareil étant monté, on chauffe la boule de verre peu à peu, et on augmente ensuite la chaleur autant que possible. Le gaz ammoniaque ne tarde pas à se dégager ; mais une partie de l'eau, retenue opiniatrément par l'excès de chaux qu'on a mis et par le sel calcique qui s'est produit, ne se dégage que quand on chauffe la boule de verre aussi violemment qu'il est possible de le faire. Lorsque cette boule est d'un très-petit diamètre, la calcination peut avoir lieu sur une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air; mais quand le vaisseau est plus grand, il faut recourir à un petit fourneau alimenté par un feu de charbon à nu. Après le refroidissement on coupe le col de la cornue en *d*, et on en détermine le poids. Le récipient est pesé aussi, avec le tube de verre et la pointe; puis on fait sécher la pointe, et on la pèse à part. On en déduit le poids de celui du récipient et du tube de verre, et on l'ajoute à celui de la cornue. La perte que la cornue a éprouvée par la calcination consiste dans le poids réuni de l'ammoniaque et de l'eau. L'augmentation de poids qu'a subie l'hydrate potassique indique la quantité d'eau contenue dans le sel

ammonique sur lequel on a opéré, et d'après laquelle on calcule ensuite celle de l'ammoniaque.

Une circonstance désagréable a lieu dans cette expérience, c'est qu'il faut une chaleur si forte pour chasser entièrement l'eau de la cornue, que le verre de celle-ci s'en trouve souvent ramolli. Si l'expérience a lieu dans un petit fourneau, à feu nu, il peut se faire aussi qu'après le refroidissement la cornue ne puisse point être pesée d'une manière rigoureuse, ce qui est absolument indispensable. Or, comme dès le commencement de l'opération l'ammoniaque toute entière a été dégagée par une faible chaleur, et qu'il n'y a que l'expulsion complète de l'eau qui exige une température fort élevée, il vaut beaucoup mieux faire l'expérience de la manière suivante: On ne chauffe la cornue qu'à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin à double courant d'air, et, après le refroidissement, on en détermine le poids, ainsi que celui du récipient et du tube de verre, en s'y prenant comme il vient d'être dit. La perte en poids qu'a éprouvée la cornue indique la quantité de toute l'ammoniaque et d'une partie de l'eau, qui a été absorbée par l'hydrate potassique. Si alors on déduit l'augmentation de poids de l'hydrate potassique de la perte en poids qu'a subie la cornue, on connaît très-exactement la quantité d'ammoniaque qui existait dans le sel sur lequel on a opéré.

Lorsqu'on opère sur des quantités d'un sel ammonique qui soient faibles, et qui par exemple ne s'élèvent qu'à un ou deux grammes, il n'est pas nécessaire d'ajouter le récipient *b*. On peut alors faire immédiatement passer le col de la cornue, à travers un bouchon, dans le tube rempli d'hydrate potassique.

Si, par l'application d'une très-forte chaleur, on chassait toute l'eau du sel calcique restant dans la cornue, on pourrait à la fois déterminer d'une manière immédiate et la quantité de l'eau et celle de l'ammoniaque. Pour cela,

il faudrait mettre le col de la cornue en connexion avec un tube de verre rempli d'hydrate potassique, et unir ce dernier lui-même, par le moyen d'un anneau en caoutchouc, avec un autre tube de verre plein de chlorure calcique. Les deux tubes de verre devraient être pesés, chacun à part, avant l'expérience. L'augmentation de poids que l'hydrate potassique acquerrait, désignerait alors la quantité d'eau, et celle de chlorure calcique, la quantité d'ammoniaque, contenues dans le sel ammonique employé. Cependant la pratique n'a point encore décidé si l'on arriverait de cette manière à un résultat exact.

Il est quelques cas où l'on peut déterminer collectivement la quantité d'eau et celle d'ammoniaque dans un sel, par la diminution qu'éprouve le poids de ce dernier, quand on le calcine. C'est ce qui arrive à quelques sels doubles qu'un sel ammonique produit en s'unissant avec un autre sel à base fixe. La calcination a pour résultat que l'acide du sel ammonique se combine avec le sel à base fixe, et donne ainsi naissance à un sursel. Tel est le cas, par exemple, des sels doubles résultant de la combinaison du phosphate ou de l'arseniate ammonique avec d'autres phosphates ou arseniates.

On parvient aussi, par une faible calcination dans des vaisseaux ouverts, à déterminer collectivement la quantité d'eau et d'ammoniaque que contiennent des sels ammoniques dont l'acide, même à l'état de pureté, est entièrement inattaquable par le feu, ou du moins ne se décompose que par l'action d'une très-forte chaleur. C'est ce qui a lieu pour les combinaisons de l'ammoniaque avec les acides titanique, molybdique, tungstique, antimonique, antimonieux, tantalique, etc. Parmi ces combinaisons il en est quelques unes, en petit nombre, dans lesquelles, lorsqu'on les fait rougir à l'abri du contact de l'air, l'ammoniaque qui se décompose convertit l'acide en un degré inférieur d'oxidation.

On peut déterminer immédiatement la quantité de l'ammoniaque dans les sels ammoniques, en faisant passer cet alcali dans de l'acide hydrochlorique, et calculant cette quantité d'après celle de chlorure ammonique qu'on obtient ainsi. Voici quelle est la marche à suivre dans cette opération : On prend un poids connu du sel ammonique, on l'introduit dans un matras, on l'y dissout dans un peu d'eau, et l'on bouche hermétiquement le col du matras avec un bouchon que traverse un tube de verre. Ce tube ne doit pas s'enfoncer beaucoup dans le matras, au dehors duquel il est courbé à angle aigu. Son autre extrémité plonge presque jusqu'au fond d'un vase cylindrique en verre, qui doit avoir environ un pied de hauteur, sur un à deux pouces de diamètre. Ce vase est également fermé, mais non d'une manière hermétique, par un bouchon de liége à travers lequel passe le tube de verre. Il contient assez d'acide hydrochlorique étendu pour que l'extrémité du tube soit à environ deux pouces au-dessous du niveau de l'acide. L'appareil étant disposé, on introduit dans le matras, soit une dissolution de potasse pure, soit aussi de l'hydrate barytique, mais toujours en quantité telle qu'il y en ait plus que le sel ammonique n'en exige pour se décomposer d'une manière complète. On pose ensuite le matras sur un bain de sable. La douce chaleur volatilise l'ammoniaque, et la fait passer dans le cylindre, où elle donne naissance à du chlorure ammonique, en se combinant avec l'acide hydrochlorique. Dans les commencemens, lorsqu'avec l'ammoniaque il passe aussi de l'air atmosphérique dans le cylindre, cet air soulève des nuages de chlorure ammonique, qui s'élèvent avec lui de l'acide hydrochlorique; mais, lorsque l'opération est bien conduite, ils ne vont pas au-delà de la moitié de la hauteur du cylindre, et retombent ensuite par leur propre poids. Peu à peu la température augmente; il arrive souvent que la masse contenue dans le matras écume beaucoup, et même qu'elle

sort en partie du vase, ce qui fait manquer l'expérience. Cet effet a lieu surtout quand on se sert de la potasse ; aussi l'hydrate barytique mérite-t-il la préférence.

Quand l'ammoniaque a été dégagée, on continue à faire bouillir la liqueur dans le matras, jusqu'à ce que la moitié au moins de son eau ait passé à la distillation. Cette précaution est nécessaire pour que les vapeurs aqueuses chassent toute l'ammoniaque du matras dans le cylindre. Cependant, comme il pourrait très-bien arriver sur la fin, lorsqu'il ne se dégage presque plus d'ammoniaque, que la liqueur montât du cylindre dans le matras, ce qui arriverait surtout aisément si la chaleur n'était point appliquée d'une manière uniforme, il est prudent, vers la fin de l'opération, de retirer le tube de verre de l'acide hydrochlorique, et d'en ramener l'orifice immédiatement au dessus de la surface de l'acide, précaution au moyen de laquelle on évite tout accident qui pourrait compromettre le succès de l'expérience.

L'acide hydrochlorique que contient le cylindre est versé ensuite dans une petite capsule de platine tarée, et évaporé jusqu'à siccité, avec beaucoup de ménagement, à une chaleur assez douce pour qu'il ne puisse pas se volatiliser de chlorure ammonique. La température doit par conséquent ne pas dépasser celle de l'eau bouillante. Lorsque la masse paraît sèche, on pèse la capsule de platine, avec le chlorure ammonique. On la chauffe ensuite très-doucement, afin de dégager les dernières traces d'acide hydrochlorique et d'eau, et on en détermine de nouveau le poids. On continue à agir ainsi jusqu'à ce que deux pesées successives s'accordent l'une avec l'autre. Il est aisé, d'après la quantité de chlorure ammonique qu'on a obtenue, de calculer celle de l'ammoniaque dans le sel ammonique qui a été mis en expérience.

Les méthodes qui viennent d'être décrites servent à analyser non seulement les combinaisons des oxacides avec

l'ammoniaque, mais encore celles des hydracides avec ce même alcali. Quoique ces dernières combinaisons ne contiennent pas d'eau de cristallisation, on sait cependant que, quand on les décompose par des bases, l'oxigène de celles-ci et l'hydrogène des hydracides donnent naissance à de l'eau. Ces combinaisons présentent donc, dans la détermination quantitative de leurs parties constituantes, les mêmes phénomènes que les sels ammoniques formés par des oxacides.

Si de l'ammoniaque gazeuse se trouve mêlée avec d'autres gaz qui ne soient pas absorbés par l'eau, on la sépare par là de ces derniers. Cependant le chlorure calcique sec séparerait très-bien le gaz ammoniaque de tous les autres gaz avec lesquels il pourait être mêlé.

Manière de séparer l'hydrogène du chlore, du brome, de l'iode et du cyanogène. — Les combinaisons de l'hydrogène avec du chlore, du brome, de l'iode et du cyanogène, ou les acides hydrochlorique, hydrobromique, hydriodique et hydrocyanique, sont déterminées quantitativement, dans leurs dissolutions aqueuses, d'après des méthodes qui ont déjà été en partie indiquées précédemment. On se sert d'une dissolution de nitrate argentique pour précipiter l'acide hydrochlorique. Le même réactif pourrait également être employé pour opérer la précipitation des acides hydrobromique et hydriodique. Il paraît être aussi celui qui convient le mieux pour la détermination quantitative de l'acide hydrocyanique. On calcule la quantité d'acide contenu dans la dissolution d'après celle de cyanure argentique qui se précipite : peut-être serait-il plus sûr de convertir le cyanure argentique en argent par la calcination, afin de calculer, par le poids de ce dernier, la quantité du cyanure, et d'après celle-ci, celle de l'acide hydrocyanique : cependant il faudrait alors qu'avec l'acide hydrocyanique la dissolution ne contînt point d'acide hydrochlorique.

La méthode qui vient dêtre d'écrite pour la détermination quantitative de l'acide hydrocyanique paraît donner un meilleur résultat qu'une autre, dont on se sert néanmoins plus souvent. Celle ci consiste à verser dans l'acide hydrocyanique aqueux d'abord une dissolution de potasse, puis une dissolution de fer contenant simultanément de l'oxide ferrique et de l'oxide ferreux, et enfin de l'acide hydrochlorique étendu ; on calcule la quantité de l'acide hydrocyanique d'après celle de bleu de Prusse qui se forme.

Lorsque du gaz chloride hydrique est mêlé avec d'autres gaz qui sont presque entièrement insolubles dans l'eau, on se sert, pour le séparer, d'eau, qui l'absorbe sur-le-champ et d'une manière complète. On peut aussi le séparer du gaz acide carbonique en faisant passer dans le mélange gazeux, à travers le mercure, des morceaux de borax, qui absorbent le gaz chloride hydrique, et n'agissent point sur le gaz acide carbonique.

Manière de séparer l'hydrogène du carbone, et les gaz carbures d'hydrogène des autres gaz.—Les combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont les unes gazeuses, les autres liquides, et d'autres encore solides. On peut souvent les trouver mêlées ensemble, mais alors il est difficile de les séparer les unes des autres. Lorsqu'on rencontre un mélange des deux gaz carbures d'hydrogène, c'est-à-dire du carbure tétrahydrique et du carbure dihydrique, ce qui a lieu dans le gaz employé à l'éclairage et qui s'obtient par la distillation de la houille et de l'huile, on les sépare l'un de l'autre, d'après Henry, en les traitant par le chlore gazeux. Le chlore gazeux ne se combine, dans l'obscurité, qu'avec le gaz carbure dihydrique, et donne ainsi lieu à de l'éther chloré : sous l'influence de la lumière solaire, il se combine avec le gaz carbure tétrahydrique, en produisant de l'acide hydrochlorique et de l'acide carbonique. Le séparation des deux gaz carbures d'hydrogène par le moyen du chlore gazeux ne peut avoir lieu que sur l'eau, et non

sur le mercure, attendu que ce dernier absorberait le chlore. On commence par faire passer du chlore, sur la cuve pneumato-chimique, dans un tube de verre gradué, et on en mesure le volume; puis on fait arriver dans ce tube le mélange gazeux qu'on se propose d'examiner, et qu'on a préalablement mesuré dans un autre tube de verre gradué. Plus il y a de gaz carbure dihydrique dans le mélange, moins on doit employer de chlore gazeux, parce qu'il ne faut alors qu'un volume de ce dernier gaz pour produire de l'éther chloré avec un volume de gaz carbure dihydrique. Afin que la réaction du chlore puisse s'exercer dans l'obscurité, ce qu'il y a de mieux, c'est de couvrir le tube de verre avec un étui en carton, précaution à peine nécessaire quand on exécute l'opération à la lumière artificielle. Lorsque le mélange est resté un quart d'heure en repos, tout l'éther chloré s'est séparé. On calcule alors, d'après la diminution du volume total, quel était celui du gaz carbure dihydrique, puisque ce dernier s'élève à la moitié du volume du gaz qui a disparu. On expose ensuite le mélange aux rayons du soleil, ou seulement à la clarté du jour, ce qui fait que le gaz carbure tétrahydrique est converti par le chlore en chloride hydrique, dont l'eau s'empare sur-le-champ, et en acide carbonique. La conversion a lieu plus rapidement sous l'influence des rayons solaires que sous celle de la lumière diffuse. Si l'on a employé un excès de gaz chlore dans cette expérience, après la dissolution, le gaz restant, qui consiste en chlore et en acide carbonique, est absorbé complètement par une dissolution de potasse. Ce phénomène n'a point lieu quand on a mis trop peu de chlore, car il ne se produit alors que du gaz oxide carbonique, qui n'est pas absorbé par la dissolution de potasse. On ne l'observe pas non plus lorsque le mélange gazeux sur lequel on a opéré contient d'autres gaz encore. Il faut quatre volumes de chlore gazeux pour convertir un volume

de gaz carbure tétrahydrique en acide carbonique et en chloride hydrique.

Cette méthode analytique ne peut pas donner des résultats aussi exacts que ceux auxquels on arrive dans d'autres analyses de gaz. Comme on est obligé de faire l'expérience sur l'eau, celle-ci dissout du gaz acide carbonique et du gaz chlore, de manière qu'on ne saurait mesurer rigoureusement le volume. Si, au contraire, on prend de l'eau qui soit saturée de chlore, il se forme de l'éther chloré dès l'instant même où on la fait traverser par le mélange gazeux, déjà mesuré, qu'on se propose d'examiner. En outre, après l'absorption du gaz carbure dihydrique, il se forme un peu de gaz éther chloré, dont la présence augmente un peu le volume du gaz qui n'a point été absorbé dans l'obscurité.

Si, après avoir introduit dans un tube semblable à celui qui est représenté pl. II, fig. 11, un mélange d'un volume de gaz carbure tétrahydrique avec un peu plus d'un volume double du sien de gaz oxigène, on enflamme ce mélange par le moyen d'une étincelle électrique, il se convertit complètement en eau et en gaz acide carbonique. Le gaz acide carbonique qui se forme a exactement le même volume que le gaz carbure d'hydrogène mis en expérience. Après la décomposition, on détermine le volume du gaz acide carbonique obtenu en se servant de l'hydrate potassique d'après la méthode connue, et on le sépare ainsi du gaz oxigène qui a été mis en excès.

Lorsqu'on brûle de la même manière un volume de gaz carbure d'hydrogène, avec un peu plus d'un volume triple du sien de gaz oxigène, il se convertit complètement aussi en eau et en gaz acide carbonique; mais le volume du gaz acide carbonique produit est double de celui du gaz carbure d'hydrogène sur lequel on a opéré.

Si un mélange gazeux est composé des deux gaz carbures d'hydrogène, on peut très-bien, d'après le volume du

gaz acide carbonique qu'on obtient, trouver la proportion relative des deux carbures, pourvu qu'on ait eu soin préalablement de déterminer avec précision le volume du mélange. Dès que la décomposition est accomplie, on introduit de l'hydrate potassique dans le gaz, et, d'après la diminution du volume, on détermine le volume du gaz acide carbonique produit, qui doit toujours surpasser celui du mélange gazeux mis en expérience. Or, l'excédant correspond précisément au volume du gaz carbure dihydrique contenu dans le mélange gazeux, ce qui donne également celui du gaz carbure tétrahydrique. Si, par exemple, le mélange gazeux s'élève à cinquante volumes, et le gaz acide carbonique obtenu à quatre-vingts volumes, le mélange gazeux contient trente volumes de gaz carbure dihydrique et vingt de gaz carbure tétrahydrique.

Cependant il y a du danger à faire cette expérience, surtout lorsque le mélange gazeux contient beaucoup de gaz carbure dihydrique. En effet, sa décomposition s'opère avec une détonation si violente, qu'elle peut aisément briser les tubes même les plus épais. Il convient donc de ne faire détoner qu'une petite quantité de gaz à la fois, et d'envelopper le tube de verre avec une serviette avant la détonation.

Lorsque le mélange gazeux contient du gaz hydrogène libre, cette expérience ne donne point de résultats exacts.

Le mélange gazeux dans lequel se trouvent les deux gaz carbures d'hydrogène peut contenir en outre du gaz hydrogène libre, du gaz oxide carbonique, du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène. On s'y prend de la manière suivante pour séparer ces six gaz les uns des autres : On commence par déterminer le volume du mélange sur la cuve à mercure, et on fait absorber le gaz acide carbonique par une petite quantité d'hydrate potassique, qu'on introduit dans le gaz, à travers le mercure, au moyen d'un

fil de fer mince; on retire ensuite la potasse, et l'on détermine la quantité du gaz acide carbonique d'après la diminution qu'a subie le volume; puis on incline le tube de verre, et on porte à sa partie supérieure du potassium, qu'on fait chauffer. Le potassium décompose complètement le gaz oxide carbonique, lorsqu'il a été employé en quantité suffisante, et n'agit point sur les autres gaz; le charbon du gaz oxide carbonique se dépose à la surface du métal, avec lequel se combine l'oxigène de ce même gaz. En tenant compte de la diminution survenue dans le volume du mélange gazeux, on détermine celui du gaz oxide carbonique. Un volume mesuré du gaz restant est ensuite traité sur l'eau, dans l'obscurité, par le chlore gazeux, ainsi qu'il a été dit précédemment; le gaz carbure dihydrique seul est absorbé. On traite alors le gaz restant, à la lumière diffuse, par du chlore gazeux, qui se combine avec le gaz carbure tétrahydrique et avec le gaz hydrogène. On a soin d'éviter les rayons du soleil, parce qu'il en pourrait résulter une explosion, s'il se trouvait beaucoup de gaz hydrogène libre dans le mélange. Le gaz carbure tétrahydrique laisse du gaz acide carbonique; l'eau absorbe le chloride hydrique qui a été produit par le chlore tant avec ce gaz qu'avec le gaz hydrogène. On agite le gaz restant avec du mercure, qui absorbe le chlore gazeux libre; puis, en suivant la marche connue, on fait absorber le gaz acide carbonique par de la potasse, et l'on en détermine le volume. On apprend par là quelle était la quantité du gaz carbure tétrahydrique, puisque le volume de celui-ci est égal à celui du gaz acide carbonique qui s'est formé. Le résidu est du gaz nitrogène, que l'on mesure. Le volume du gaz hydrogène est indiqué par la perte. On conçoit que les résultats auxquels on arrive par cette méthode ne sont qu'approximatifs; mais, comme l'analyse de pareils mélanges gazeux n'est presque jamais faite que dans un but technique, les données auxquelles

on arrive ainsi sont assez exactes pour remplir l'objet qu'on a en vue.

Si le gaz carbure d'hydrogène n'est pas mêlé avec tous ces gaz, mais seulement avec quelques uns d'entre eux, l'analyse peut être faite d'une manière plus simple. Le gaz des marais contient ordinairement, outre du gaz carburé tétrahydrique, du gaz acide carbonique et de l'air atmosphérique, ou plutôt du gaz nitrogène et du gaz oxigène. On trouve le volume du gaz acide carbonique en faisant absorber celui-ci par de la potasse. Quant au volume du gaz oxigène, le meilleur moyen de le déterminer dans ce cas, avec assez d'exactitude, consiste à le faire absorber par du phosphore, qu'on porte à la partie supérieure du tube de verre, après avoir retiré la potasse. Si ensuite on fait décomposer le gaz carbure d'hydrogène par du chlore gazeux, à la lumière diffuse, sur de l'eau, il reste du nitrogène, après qu'on a enlevé le gaz acide carbonique produit et le gaz chlore excédant, par le moyen de la potasse.

Ce qu'il y a de mieux à faire pour déterminer la quantité du carbone et celle de l'hydrogène dans les nombreuses combinaisons de ces deux corps, c'est de convertir le composé, qu'il soit solide, liquide ou même gazeux, en eau et en acide carbonique, par la combustion au moyen de l'oxide cuivrique. La méthode qu'on doit suivre pour cela sera décrite plus loin tout au long.

Manière de séparer l'hydrogène du phosphore. — La meilleure manière d'analyser celles des combinaisons du phosphore avec l'hydrogène qui sont gazeuses, consiste à les faire passer sur une quantité pesée de chlorure ou de sulfure cuivrique sec, pendant qu'on chauffe très-légèrement ce corps. L'hydrogène du gaz phosphure d'hydrogène forme alors, avec le chlore, du gaz chloride hydrique, ou, avec le soufre, du gaz sulfide hydrique, qui se dégage, tandis que la totalité du phosphore reste combinée avec

le cuivre. Le phosphure de cuivre contient donc plus ou moins de phosphore, suivant qu'il y en avait aussi plus ou moins dans le gaz phosphure d'hydrogène. Comme on a opéré sur un poids déterminé de chlorure ou de sulfure cuivrique, le poids du phosphure de cuivre obtenu, dans lequel on connaît par conséquent la quantité du cuivre, sert à calculer la composition du gaz phosphure d'hydrogène. Le gaz phosphure d'hydrogène préparé avec des dissolutions alcalines et du phosphore, par l'ébullition, contient toujours du gaz hydrogène, qui n'est que mêlé avec lui; cependant le sulfure de cuivre n'est point du tout attaqué par le gaz hydrogène, et le chlorure de cuivre ne l'est que sous l'influence d'une chaleur supérieure à celle qu'exige l'expérience, ce qui s'applique également au phosphure de cuivre résultant de cette dernière.

Pour séparer le gaz phosphure d'hydrogène du gaz hydrogène qui est mêlé avec lui, on se sert d'une dissolution concentrée de nitrate argentique, qui absorbe le gaz phosphure d'hydrogène et laisse l'hydrogène existant à l'état de simple mélange avec ce dernier.

Manière de séparer l'hydrogène du soufre. — On détermine quantitativement la combinaison gazeuse du soufre avec l'hydrogène, ou le gaz sulfide hydrique, en suivant la marche qui a déjà été tracée précédemment (p. 292). S'agit-il d'en déterminer le volume dans un mélange gazeux, on peut faire absorber complètement ce gaz par plusieurs substances. La meilleure manière de s'y prendre est d'agir comme pour le gaz acide carbonique, c'est-à-dire d'avoir recours à un morceau d'hydrate potassique humide, qu'on porte dans le mélange gazeux, à travers le mercure, au moyen d'un fil de fer mince; le gaz sulfide hydrique est absorbé en totalité. Mais s'il existe dans le mélange gazeux d'autres gaz encore qui soient également susceptibles d'être absorbés d'une manière complète par l'hydrate potassique, comme du gaz acide carbonique ou d'autres

acides gazeux, on a recours, pour absorber le gaz sulfide hydrique, à de l'acétate plombique fortement imbibé d'acide acétique. On peut aussi se servir d'une dissolution concentrée d'acétate plombique, à laquelle on a ajouté de l'acide acétique. Le gaz acide carbonique n'est point absorbé par là. Quand le mélange contient du gaz chloride hydrique et du gaz sulfide hydrique, on pourrait employer, pour les séparer, une très-petite quantité d'eau, qui dissoudrait aisément le premier, et ne s'emparerait de l'autre que dans une proportion beaucoup moins considérable. Cependant comme le gaz sulfide hydrique n'est pas insoluble dans l'eau, il vaut mieux recourir, pour opérer la séparation des deux gaz, au borax, dont Cluzel a proposé l'usage. Ce sel absorbe lentement le gaz chloride hydrique, même lorsqu'on l'emploie en morceaux. Comme le borax n'absorbe que les gaz fortement acides, on peut y avoir recours aussi pour séparer le gaz acide sulfureux du gaz acide carbonique; cependant la méthode qui consiste à séparer ces deux gaz l'un de l'autre par le moyen du suroxide plombique, et qui a été décrite précédemment (p. 408), mérite la préférence sur celle-ci.

Dans toutes les expériences qu'on fait avec le gaz sulfide hydrique sur du mercure, il ne faut pas perdre de vue que, même à froid, ce gaz est décomposé lentement par le mercure, qui absorbe du soufre et laisse du gaz hydrogène, ce qui a lieu sans changement de volume.

Lorsque du sulfide hydrique se trouve en dissolution dans une liqueur, la meilleure méthode pour en déterminer la quantité, consiste à verser dans la liqueur la dissolution d'un oxide métallique avec lequel le sulfide hydrique forme un sulfure métallique insoluble. On peut employer pour cela une dissolution de nitrate argentique ou de chlorure cuivrique; l'acétate plombique convient moins. Après avoir séparé le sulfure d'argent ou de cuivre, on fait bien de l'oxider complètement par le moyen de

l'acide nitrique fumant. L'acide sulfurique produit est ensuite précipité par un sel barytique, à l'état de sulfate barytique, dont on détermine le poids, d'après lequel on calcule la quantité du sulfide hydrique. Cette méthode est préférable sous tous les rapports à celle qui a pour but de calculer la quantité du sulfide hydrique d'après le poids du sulfure métallique; car il pourrait se faire, dans le cas où des chlorures métalliqnes existeraient, que la dissolution de nitrate argentique précipitât du chlorure argentique en même temps que du sulfure d'argent. Il est vrai qu'on pourrait s'y opposer par une addition d'ammoniaque, mais il serait possible aussi que cet alcali précipitât d'autres substances. J'ai dit précédemment (p. 531) comment on doit se servir de cette méthode pour déterminer le gaz sulfide hydrique dans une eau minérale.

Manière de séparer l'hydrogène du sélénium et du tellure. — Les combinaisons gazeuses du sélénium et du tellure avec l'hydrogène ont tant de ressemblance avec le gaz sulfide hydrique, qu'on peut, pour les séparer d'autres gaz et les déterminer quantitativement, recourir aux mêmes méthodes que celles qui servent quand il est question de ce dernier.

Analyse des substances organiques. — Il me reste encore à parler de la détermination quantitative des substances solides, liquides et gazeuses, qui contiennent de l'hydrogène, au moyen de la combustion, soit par le chlorate potassique, soit par l'oxide cuivrique. Les substances dont on détermine la composition de cette manière, sont la plupart du temps composées d'hydrogène, de carbone et d'oxigène, ou d'hydrogène, de carbone, d'oxigène et de nitrogène. On les désigne sous le nom de substances organiques. Cependant j'ai déjà eu souvent occasion de faire remarquer que cette méthode analytique est aussi la meilleure qu'on puisse appliquer à d'autres

substances, principalement à celles qui contiennent du carbone.

Il ne saurait être question dans ce Manuel de la réduction des corps organiques en ce qu'on appelle leurs matériaux immédiats. Je ne dois parler que des moyens à l'aide desquels on peut arriver à la détermination la plus exacte de ce qu'on appelle leurs principes médiats ou éloignés. On y parvient en oxidant les substances élémentaires : l'hydrogène est converti en eau, le carbone l'est en acide carbonique, et déterminé à l'état de gaz acide carbonique; le nitrogène ne s'oxide jamais, et on l'obtient à l'état gazeux. Lorsqu'on a pesé exactement la quantité d'eau qui s'est produite, lorsqu'on a mesuré aussi le volume du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène qui ont été obtenus, on peut trouver, d'après cela, la composition de la substance sur laquelle on opère, en déterminant d'après la perte la quantité d'oxigène qu'elle contient, ce qui est presque toujours la meilleure manière.

L'analyse des substances qui ne contiennent pas de nitrogène est plus simple que celle des substances nitrogénées. Elle donne aussi des résultats beaucoup plus exacts. La détermination de la quantité du nitrogène présente surtout des difficultés quand il s'agit de substances qui n'en contiennent que fort peu.

Gay-Lussac, Thénard et Berzelius ont employé autrefois, pour brûler les substances organiques, le chlorate potassique, dont on ne se sert plus aujourd'hui. On mêlait avec ce sel la substance qu'on voulait analyser, et l'on faisait rougir le mélange; par l'effet de la chaleur, les élémens se combinaient chacun à part avec le gaz oxigène dégagé du chlorate. Gay-Lussac et Thénard, à qui l'on doit les premières analyses exactes de ce genre, ont eu recours, pour les faire, à un instrument fort ingénieux de leur invention. Cependant, comme dans cette méthode

on ne peut pas peser immmédiatement l'eau qui se produit, et qu'on est obligé d'en déterminer le poids d'après la perte, on arrive à une connaissance bien moins précise de la quantité d'hydrogène contenue dans la substance que quand on pèse l'eau qui s'est formée. C'est pourquoi les inventeurs ont renoncé plus tard à se servir de cet instrument.

La méthode dont Berzelius se servait jadis, dans l'analyse des substances organiques, quand il avait encore recours au chlorate potassique pour les brûler, mais qu'il n'emploie plus aujourd'hui, était celle-ci : Il mêlait la substance, soit seule, soit mieux unie à de l'oxide plombique, avec du chlorate potassique, et introduisait le tout dans un long tube de verre fermé par un bout à la lampe. Ce tube a un demi-pouce de diamètre intérieur. Le mélange s'opère en triturant fort exactement, dans un mortier chauffé jusqu'à 100° et même au delà, la substance à analyser, avec cinq à six parties de chlorate potassique sec, puis avec dix à douze fois son poids de chlorure sodique récemment fondu. Il faut que le mélange soit fait avec beaucoup de soin, et que le mortier dans lequel on l'exécute soit constamment échauffé, afin que la masse ne puisse pas attirer d'humidité hygroscopique. On introduit cette masse dans le tube; le peu qui reste dans le mortier est mêlé avec du chlorure sodique en poudre, ce qui permet de l'enlever facilement. On place d'abord au fond du tube un mélange de chlorure sodique et d'un peu de chlorate potassique; puis on met par dessus la masse broyée, dont le dernier quart est mêlé avec davantage de chlorure sodique, afin de pouvoir mieux conduire l'opération dans le commencement, et l'on couvre le tout d'un peu de chlorure sodique mêlé avec une petite quantité de chlorate potassique. Le but qu'on se propose en plaçant du chlorate potassique, tant en avant qu'en arrière de la masse qu'on veut brûler, est de faire non-seulement que l'opération débute

par un dégagement de gaz oxigène, et que la substance qu'on examine se trouve déjà dans une atmosphère de gaz oxigène quand la chaleur commence à agir sur elle, mais encore qu'après la combustion terminée tout le gaz acide carbonique et toute la vapeur d'eau soient complétement chassés du tube et des autres parties de l'appareil par le gaz oxigène qui se dégage en dernier lieu.

Lorsque la masse a été introduite dans le tube, on effile celui-ci à la lampe, et on en courbe la pointe à angle obtus. Le bout effilé est introduit dans un petit vase qui sert en quelque sorte de récipient. Ce vase a la forme représentée pl. I, fig. 6, et doit être le plus petit possible. Pour le joindre avec le tube *a*, dans lequel s'opère la combustion (pl. II, fig. 7), on se sert d'un tube de caoutchouc. Sa destination est de recevoir l'eau qui se forme, et afin que les gaz qui se dégagent n'en entraînent point, on les fait passer du récipient à travers un tube de verre *d*, joint avec ce dernier par un tube de caoutchouc, et rempli de chlorure calcique. Ce tube est uni à l'autre extrémité, par un tube de gomme élastique, avec un tube à dégagement qui conduit le gaz dans un appareil à mercure. La pl. I, fig. 8, représente l'appareil entier. Le récipient, avec le tube plein de chlorure calcique et le tube de caoutchouc qui les unit ensemble, est pesé avant l'expérience.

La pression que le mercure exerce, dans l'appareil, sur les gaz qui se dégagent, fait que le verre du tube où s'opère la combustion, se dilate quand il est ramolli par la chaleur, et qu'il s'y forme quelquefois un trou. Pour prévenir cet accident, on enveloppe le tube d'une feuille mince de fer-blanc, assujettie avec un fil de fer tourné en spirale. Le tube ainsi garni est chauffé dans un fourneau oblong, qu'on peut construire avec quelques briques. On commence à chauffer à partir de l'extrémité antérieure, et l'on garantit les parties postérieures de l'action de la chaleur par un écran mobile en tôle, à travers lequel passe

le tube. A mesure que la combustion avance, on pousse cet écran vers la partie postérieure, tout en maintenant rouge la partie antérieure, dans laquelle la combustion est déjà terminée.

La quantité de substance qu'on veut examiner ne doit pas être trop grande, si l'on veut recueillir tout le gaz qui se dégage. Un tiers de gramme ou tout au plus un demi-gramme est suffisant. Si la substance ne contient que de l'hydrogène, du carbone et de l'oxigène, on se borne à déterminer la quantité de l'eau et de l'acide carbonique. On trouve celle de l'eau par la pesée immédiate; mais comme il en reste toujours un peu dans la partie effilée du tube à combustion, on coupe cette partie par un trait de lime, et on la pèse avec le récipient et le tube contenant le chlorure calcique. Après quoi on l'enlève, on la fait sécher, on la pèse, et on déduit son poids de celui du récipient et du tube qui contient le chlorure calcique. Ce que ces deux derniers pèsent de plus qu'avant l'expérience indique l'eau qui s'est formée.

La quantité du gaz qu'on a obtenu peut être évaluée en poids ou en volume. Pour en déterminer le poids, on reçoit le gaz dans une cloche dont la capacité permet qu'elle renferme tout celui qui se dégage pendant l'expérience. On introduit dans cette cloche un petit vase de verre qui contient de l'hydrate potassique, et dont l'ouverture est fermée avec de la peau de gant. Ce vase a la forme représentée pl. I, fig. 9. On en détermine le poids, et, par le moyen d'un bouton soudé à sa partie inférieure, on le fixe à un fil de fer fin, préalablement rougi au feu, à l'aide duquel on le fait passer à travers le mercure dans la cloche *f*. Lorsque le mercure a cessé de s'élever dans la cloche, on y laisse le vase pendant douze heures encore, après quoi on le retire, on le nettoie du mercure qui peut y adhérer, et on le pèse. L'augmentation de son poids indique la quantité de l'acide carbonique.

Veut-on, au contraire, déterminer le volume du gaz, on emploie, pour le recueillir, des tubes de verre qui n'aient pas un trop grand diamètre, et qui soient gradués. Le mieux est de prendre à leur égard le centimètre cube pour unité de division. Il faut en avoir à sa disposition un nombre suffisant pour pouvoir recueillir tout le gaz qui se dégage. On les plonge ensuite dans le mercure, de manière à établir l'égalité de niveau entre le métal contenu dans leur intérieur et celui de la cuve, et on fait absorber, comme à l'ordinaire, l'acide carbonique par un morceau d'hydrate potassique humide. On apprend ainsi quel est le volume du gaz acide carbonique, d'après lequel on calcule celui du carbone.

Comme cette méthode expose à plus d'erreurs que la première, Berzelius a toujours préféré celle-ci, lorsque la substance à analyser ne contenait point de nitrogène. S'il s'y trouve du nitrogène, en doit suivre, dans l'analyse, une autre marche, qui sera tracée plus loin.

En adoptant cette méthode, on a l'avantage de pouvoir déterminer exactement la quantité de l'hydrogène, parce qu'on pèse l'eau. Cependant si la substance sur laquelle on opère n'est pas parfaitement sèche, l'eau qu'on obtient se compose et de celle que contenait la substance elle-même, et de celle que l'hydrogène a produite.

Le chlorate potassique ne convient pas pour l'analyse des substances nitrogénées; l'excès d'oxigène pourrait aisément donner naissance à de l'acide nitrique, et si l'on diminuait la quantité du chlorate potassique, il pourrait arriver aussi que la combustion ne se fît pas d'une manière complète. Gay-Lussac a proposé de le remplacer par l'oxide cuivrique. La prééminence de l'oxide cuivrique sur le chlorate potassique est si généralement reconnue, qu'aujourd'hui c'est toujours de ce corps qu'on se sert dans les analyses semblables à celles dont je traite actuellement, et même dans celles des substances qui ne contiennent pas de nitrogène.

Quelques chimistes ont disposé l'appareil nécessaire à l'opération de telle manière que l'eau produite dans le cours de l'expérience ne peut point être pesée. Il faut alors recourir au calcul pour trouver la quantité d'hydrogène contenue dans la substance qu'on analyse; mais il est nécessaire pour cela qu'avant et après l'opération on détermine exactement, en pesant le tube de verre, la quantité de l'oxide cuivrique qui a été employée. Ce que le tube a perdu en poids après l'expérience se compose du poids de la substance sur laquelle on a opéré et de celui de l'oxigène que l'oxide cuivrique a perdu par la combustion de cette substance. Si l'on calcule le poids du gaz obtenu, la différence entre lui et la perte en poids éprouvée par le tube, est de l'eau. Cependant il est fort difficile de peser exactement le tube après l'opération, car celle-ci exigeant la chaleur rouge, on est dans la nécessité d'envelopper le tube avec de la tôle, afin qu'il ne crève pas. Si, pour éviter la garniture métallique, on donnait une chaleur moins forte, il arriverait, dans une foule de cas, que la combustion serait incomplète.

Comme la détermination quantitative de l'hydrogène dans la substance organique présente des difficultés quand on y joint celle des autres élémens, parce qu'on ne soumet ordinairement à l'analyse que des quantités très-petites de substance, il vaut mieux la séparer tout-à-fait de l'analyse proprement dite. Alors on n'a pas besoin, dans cette dernière, de recueillir l'eau à part et de la peser. Le gaz qui se dégage est, à la vérité, la plupart du temps saturé d'humidité; mais l'augmentation de volume qui résulte de là n'exerce pas une bien grande influence sur le résultat du calcul. Lorsqu'ensuite on détermine à part la quantité d'hydrogène de la substance, on a l'avantage de pouvoir employer des quantités plus considérables de cette dernière. La grande quantité d'eau qu'on obtient alors fait qu'il est beaucoup plus facile d'évaluer exactement la pro-

portion de l'hydrogène. Dans cette expérience, on laisse échapper les gaz qui se dégagent, sans les recueillir.

On a cherché à chauffer le tube de verre par le moyen de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin ; il est possible alors de le peser exactement après l'expérience. Mais comme il est absolument indispensable de faire rougir le tube entier sur la fin, et qu'on éprouverait de la difficulté à disposer la lampe à esprit-de-vin de manière que la mèche eût la même longueur que ce tube, l'échauffement uniforme par le feu de charbon mérite la préférence. Cependant Zeise s'est dernièrement servi, pour ces sortes d'analyses, d'une lampe à esprit-de-vin fort compliquée, qui paraît remplir très-bien sa destination, et dont on trouvera la figure dans les Annales de Poggendorff (t. XXI).

La meilleure manière de préparer l'oxide cuivrique dont on se sert pour cette expérience, consiste à dissoudre le cuivre dans de l'acide nitrique pur, à évaporer la dissolution jusqu'à siccité, et à calciner fortement le sel dans un creuset de platine. Lorsque ce sel a été calciné avec assez de force, l'oxide cuivrique qu'on obtient ne contient pas la moindre trace d'acide nitrique. Il est beaucoup plus difficile de s'en procurer par d'autres méthodes qui soit au même degré de pureté.

Une circonstance fort désagréable dans l'emploi de l'oxide cuivrique, c'est qu'il a plus de tendance que beaucoup d'autres corps pulvérulens à attirer l'humidité hygroscopique. Il est donc nécessaire de le calciner peu de temps avant l'expérience, de le peser tandis qu'il est encore chaud, et de le mêler rapidement avec la substance qu'on veut examiner, dans un mortier chaud. De cette manière on évite presque entièrement qu'il attire de l'humidité, à tel point qu'en opérant sur des matières exemptes d'hydrogène, Berzelius est parvenu à n'obtenir qu'un milligramme d'hu-

midité de trente à quarante grammes d'oxide cuivrique.

Gay-Lussac et Liebig ont décrit la méthode suivante pour enlever toute l'humidité hygroscopique au mélange de la substance qu'on veut analyser avec de l'oxide cuivrique : Après avoir mis ce mélange dans un tube de verre, on réunit celui-ci avec un tube plein de chlorure calcique, et qui communique, par le moyen d'un tube flexible en plomb, avec une cloche posée sur le plateau d'une machine pneumatique. On peut aussi, au lieu d'un tube de plomb, en prendre un de gomme élastique, pour établir la liaison avec la machine pneumatique. Lorsqu'on fait le vide, l'air que l'on pompe enlève l'humidité, et lorsqu'on laisse rentrer l'air, il est obligé de traverser le tube plein de chlorure calcique, ce qui fait que le tube contenant le mélange se remplit d'air parfaitement sec. Mais, pour mieux chasser encore l'humidité hygroscopique du mélange, on met le tube qui contient ce dernier dans un tube de verre d'un diamètre fort large, qu'on emplit d'eau, et qu'on chauffe jusqu'à ce que celle-ci bouille. On a fermé le grand tube de verre avec un bouchon de liége percé de deux trous, livrant passage, l'un au tube qui contient le mélange, l'autre à un tube de verre recourbé, par lequel la vapeur aqueuse peut se dégager. Maintenant, si alternativement on fait le vide dans l'appareil et qu'on le laisse ensuite se remplir d'air, le mélange perd toute l'eau hygroscopique. Il est prudent, pour plus de sûreté, de répéter cette opération plusieurs fois de suite.

Après que l'opération de la combustion est terminée, il reste toujours une petite quantité de gaz dans le tube où elle s'effectue et dans le récipient. Pour diminuer la perte autant que possible, il faut que ces parties de l'appareil soient très-petites, et que le tube qui conduit le gaz dans l'appareil à mercure ne soit qu'un tube de thermomètre un peu fort. Cependant on peut, d'après Berzelius, l'éviter entièrement par la méthode suivante : On mêle quelques

centigrammes de chlorate potassique fondu avec trois ou quatre fois autant d'oxide cuivrique, et on place ce mélange au fond du tube. On y met ensuite une couche d'oxide cuivrique d'un pouce de hauteur, puis le mélange qu'on veut examiner. Lorsque celui-ci a été calciné, et que le dégagement du gaz a cessé, l'oxigène qui se dégage par l'application de la chaleur à la partie postérieure chasse tous les autres gaz de l'appareil, et les pousse dans la cloche sur la cuve à mercure.

Cette méthode peut être appliquée principalement à l'analyse des substances qui ne contiennent pas de nitrogène, et qui permettent de recueillir tout le gaz dans une même cloche. Lorsqu'au contraire on opère sur des substances nitrogénées, il faut, en se servant de cette méthode, recueillir dans au moins trois tubes de verre différens le gaz qui se dégage. Le gaz recueilli dans le premier de ces tubes contient alors la petite quantité d'air atmosphérique qui existait encore dans l'appareil; celui que renferme le second tube est exempt de tout mélange étranger; celui enfin du troisième contient du gaz oxigène, qui provient du chlorate potassique. On détermine exactement le volume du gaz acide carbonique dans les trois tubes, au moyen de l'hydrate potassique employé à la manière ordinaire ; on détermine aussi avec exactitude celui du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène dans le second tube; d'après la proportion trouvée, on calcule ensuite le gaz nitrogène dans les autres tubes, car ce gaz entre en même proportion dans toutes les portions du mélange gazeux qu'on a recueilli.

On peut, d'après Dumas, objecter contre cette manière de procéder que la proportion du gaz nitrogène et de l'acide carbonique qui se dégagent pendant la combustion de la substance ne reste pas toujours la même dans le cours de l'opération, et qu'aux diverses époques de celle-ci, tantôt l'un, tantôt l'autre des deux prédomine. Cependant,

selon Liebig, ce cas n'a lieu que dans la combustion de substances organiques qui dégagent des produits volatils à un degré de chaleur moins élevé que celui qui est nécessaire pour les brûler. On peut éviter l'inconvénient en augmentant la masse de l'oxide cuivrique. Lorsqu'on se sert de l'appareil imaginé par Liebig, dont la description sera donnée plus bas, ce phénomène n'exerce aucune influence sur le résultat de l'analyse.

Pelletier et Dumas ont employé deux quantités égales de la substance à analyser, mêlées chacune avec la quantité convenable d'oxide cuivrique dans un tube, mais séparées par assez de verre pulvérisé pour que, pendant qu'on fait rougir l'une, l'autre ne puisse pas se décomposer. En faisant rougir la première, ils ne recueillaient que l'eau, et laissaient échapper le gaz, de sorte que l'air atmosphérique se trouvait chassé de l'appareil; mais ils recueillaient l'eau et le gaz de la seconde portion. Ils obtenaient ainsi le gaz exempt d'air atmosphérique, et une fois autant d'eau qu'il en appartenait à cette quantité de gaz. Cependant on ne dégage par cette méthode que la plus grande partie de l'air atmosphérique, dont il reste encore ce qui est renfermé dans le mélange postérieur d'oxide cuivrique et de substance organique. Quelque faible qu'on suppose cette quantité d'air, elle est toujours assez considérable pour fausser le résultat, dans des analyses de substances qui ne contiennent que très-peu de nitrogène.

Gay-Lussac et Liebig se sont servis d'une autre méthode pour obtenir exempt de tout mélange d'air atmosphérique le gaz qui se dégage dans des analyses de substances nitrogénées, et pouvoir y déterminer avec la plus grande exactitude la proportion du gaz acide carbonique et du gaz mitrogène. Au tube de verre contenant le mélange d'oxide cuivrique avec la substance à analyser, ils en ajoutèrent un en cuivre, auquel s'adaptait un tube de verre destiné à recevoir le gaz qui se dégage. Ce tube

était courbé à angle droit, et la branche descendante, qui se terminait dans une cuve à mercure, avait un mètre de longueur. Au tube de cuivre en était soudé un autre faisant angle droit avec lui, muni d'un robinet, et communiquant avec une machine pneumatique, par le moyen d'un tube flexible en plomb. Lorsqu'on fait le vide dans l'appareil, le mercure ne peut monter dans le long tube de verre qu'à peu près jusqu'à la hauteur de 0,760 mètre. On ferme ensuite le robinet, et on fait cesser ainsi toute communication avec la machine pneumatique. Vient-on alors à faire rougir le mélange, le gaz qu'on recueille est exempt d'air atmosphérique, et l'on peut y déterminer avec une grande précision la proportion des différens gaz. C'est surtout dans l'analyse de substances qui contiennent du cyanogène qu'il importe de pouvoir déterminer cette proportion d'une manière exacte. Le mélange gazeux qu'on obtient alors par la combustion de la combinaison avec l'oxide cuivrique, doit contenir exactement deux volumes de gaz acide carbonique contre un volume de gaz nitrogène.

L'appareil que Gay-Lussac et Liebig ont employé pour l'analyse des substances organiques au moyen de l'oxide cuivrique, est disposé un peu autrement que celui dont Berzelius s'était servi auparavant. Il est représenté pl. I, fig. 10. Le tube de verre gradué *a*, destiné à recevoir le mélange gazeux, est placé dans un vase de verre. Le tube conducteur *b*, qui doit amener le gaz dans le tube gradué, a deux branches verticales et parallèles, dont l'ascendante touche presque au sommet du tube gradué, quand celui-ci est aussi enfoncé que possible : l'autre branche se trouve hors du tube de verre. Après avoir rempli le vase de mercure, et engagé le tube conducteur dans le tube gradué, on enfonce celui-ci dans le mercure, de manière à chasser par le tube conducteur l'air atmosphérique qu'il contient, et dont cependant

une certaine quantité y reste encore. On assujettit le tube de verre dans sa nouvelle situation, soit en le saisissant avec une main susceptible d'être retenue par une vis de pression à une plus ou moins grande hauteur le long d'une tige en bois, soit, comme dans la figure, en appuyant dessus un morceau de liége *e*, contenu entre les branches de la main. On met le mercure du tube gradué parfaitement de niveau avec celui du vase de verre, et on détermine avec exactitude le volume de l'air atmosphérique qui se trouve dans le tube. Alors on prend le tube *n*, contenant le mélange de la substance qu'on veut examiner avec l'oxide cuivrique, et on l'adapte, par le moyen d'un bouchon de liége, au tube conducteur, qu'on place entre les deux branches du support *l*. Aussitôt que le mélange est décomposé, le gaz qui se dégage déprime le mercure dans le tube gradué ; il faut remonter la main vissée dans la même proportion. Lorsque la décomposition est achevée, on enlève le feu, et après le refroidissement complet, on égalise le niveau du mercure dans l'intérieur et à l'extérieur du tube *a*. Il est clair que le volume de gaz qui a pénétré dans le tube gradué pendant l'opération, comprend exactement la totalité des gaz qui se sont produits par l'effet de la décomposition.

Gay-Lussac et Liebig introduisent ensuite, dans le tube contenant le mélange, celui qui renferme du chlorure calcique destiné à retenir l'eau, après avoir pesé ce dernier. Le tube plein de chlorure calcique s'adapte exactement à l'intérieur de ce tube, et il est effilé par celle de ses extrémités qui regarde le mélange. On referme alors le tube contenant le mélange avec un bouchon de liége que traverse le tube de dégagement. On le place à nu sur une grille en fil de fer, supportée par un fourneau dont le cendrier et la porte sont fermés, et on le fait rougir en l'enveloppant de charbons ardens.

Si l'on analyse une substance qui ne contienne qu'une quantité extrêmement faible de nitrogène, on éprouve de

très-grandes difficultés à déterminer d'une manière fort exacte le nitrogène et le carbone. Lorsqu'on agit sur des corps non nitrogénés, une différence même d'un centième, sous le rapport de la quantité de carbone, ne produit souvent pas d'erreur appréciable dans la détermination du nombre d'atomes de carbone que contient la substance; mais elle rend le résultat fort inexact lorsque le corps qu'on examine ne renferme que très-peu de nitrogène. Cependant il est impossible, avec les faibles quantités sur lesquelles on a coutume d'opérer dans ces sortes d'analyses, d'arriver jamais à des résultats d'une exactitude rigoureuse.

Liebig a cherché à rendre cette erreur aussi faible que possible en augmentant la quantité de la substance soumise à l'analyse. Dans sa méthode, la détermination du nitrogène s'exécute séparément de celle du carbone, c'est-à-dire que chacun des deux corps est déterminé à part et en aussi grande quantité que possible.

L'appareil pour la détermination du carbone peut être employé aussi dans l'analyse de tous les corps qui ne contiennent pas de nitrogène. Il est représenté, pl. I, fig. 11; *a* est le tube de combustion, dont l'une des extrémités est effilée et forme une pointe *b* courbée de bas en haut; *c* est un tube plein de chlorure calcique; *d* un appareil contenant une dissolution concentrée de potasse pure, dont la destination est d'absorber l'acide carbonique; *e* un tube renfermant de l'hydrate potassique fondu. Tous les joints sons entourés de tubes en caoutchouc.

Au commencement de l'opération, la dissolution de potasse se trouve disposée, dans l'appareil destiné à recevoir le gaz acide carbonique, ainsi que le représente la figure. Dès que le gaz pénètre dans la boule *f*, le liquide monte jusqu'en *g'* dans la boule située vis-à-vis de celle-là. Chaque bulle de gaz se rend d'abord dans les boules *g*, *h* et *i*, puis elle a encore à surmonter l'obstacle que la co-

lonne de liquide contenue dans la boule g' oppose à son dégagement.

Dès que la combustion commence, l'appareil est établi dans la situation que représente la figure, au moyen d'un morceau de bois qu'on glisse dessous, et on le dispose de manière qu'aussitôt qu'une bulle de gaz sort en g, elle entraîne avec elle dans la boule une certaine quantité de liquide, qui, chaque fois cependant, retombe dans le tube horizontal.

Pendant la combustion d'un corps qui ne contient pas de nitrogène, dès que tout l'air atmosphérique a été expulsé par le gaz acide carbonique, la liqueur monte jusqu'en g', et s'y tient, sans variations, durant toute l'expérience, la totalité du gaz étant absorbée de la manière la plus complète.

Dès que l'expérience est terminée, la liqueur monte dans la boule f (pl. I, fig. 12), parce que l'acide carbonique qui s'y trouve contenu est absorbé par la dissolution de potasse; elle monterait peu à peu dans le tube c, qui contient le chlorure calcique, et enfin dans le tube de combustion a. Pour s'y opposer, aussitôt que le liquide s'est élevé jusqu'à une certaine hauteur dans la boule f, on coupe la pointe b du tube de combustion, ce qui fait retomber la liqueur à la situation horizontale. Maintenant, pour obtenir l'acide carbonique qui reste encore dans le tube de combustion a et dans le tube c, on aspire avec la bouche une certaine quantité d'air, à travers la dissolution de potasse qui retient l'acide carbonique mêlé avec cet air. Par ce moyen aussi toute l'humidité que contient encore le tube de combustion est absorbée par le chlorure calcique de l'autre tube.

L'augmentation de poids du tube c contenant le chlorure calcique indique la quantité d'eau qui a été produite par la combustion, et celle du poids de l'appareil d, dénote la quantité de l'acide carbonique auquel cette même opération a donné naissance.

Le tube *e*, contenant de l'hydrate calcique, n'est joint avec l'appareil *d* que quand les substances qu'on analyse contiennent du nitrogène. Il sert à absorber l'humidité dont le gaz nitrogène se charge en traversant le liquide, et qui diminuerait le poids de ce dernier; il retient aussi les petites quantités d'acide carbonique que ce gaz entraîne avec lui.

Avant d'entourer le tube *a* de charbons ardens, il faut s'assurer parfaitement que tous les joints des tubes et le bouchon de liége du tube de combustion ne laissent aucun passage à l'air. Pour cela, on aspire avec la bouche une certaine quantité d'air de l'appareil entier, ce qui fait qu'après le rétablissement de la communication avec l'air extérieur, le liquide, par la pression de ce dernier, monte jusqu'à une certaine hauteur dans la boule *f*. Si le niveau de la liqueur ne reste pas absolument invariable pendant un quart d'heure, on a nécessairement à changer ou le bouchon de liége ou les tubes de caoutchouc.

Comme cet appareil permet de brûler autant de matière organique qu'on veut, puisqu'il suffit d'allonger proportionnellement le tube de combustion, on peut, avec son secours, arriver à un haut degré d'exactitude. Cependant il est rarement nécessaire, quand on opère sur des substances très-riches en carbone, d'en prendre plus d'un demi-gramme à un gramme, et lorsqu'il s'agit de substances qui contiennent peu de carbone, d'en brûler plus de deux à trois grammes.

Liebig se sert d'un autre appareil pour déterminer la quantité du nitrogène avec plus de précision qu'on ne peut le faire d'après les méthodes connues. Il ne croit pas que cette manière de déterminer le nitrogène soit absolument parfaite, mais il pense qu'elle vaut mieux que toutes celles auxquelles on a recours. Les imperfections ne tiennent point à la construction de l'appareil, mais à la formation de l'oxide nitrique, qu'on ne peut que difficilement éviter dans la combustion d'une substance nitrogénée. L'incer-

titude dans laquelle on est par rapport à la quantité de nitrogène qu'on obtient, doit diminuer la confiance dans les déterminations de ce corps, car elles n'ont pas le degré de précision qu'on doit désirer dans des analyses de corps qui contiennent peu de nitrogène. On est par conséquent obligé de répéter souvent la détermination du nitrogène, ce qui est très-fatigant avec un appareil fort compliqué. Il ne faut pas non plus prendre la moyenne proportionnelle de toutes les expériences; mais on doit choisir parmi ces dernières celles dans lesquelles on a obtenu un gaz parfaitement incolore, et où le mercure n'a été nullement attaqué, c'est-à-dire ne s'est point couvert d'une pellicule blanche, sous la cloche dans laquelle on a reçu ce gaz.

Liebig n'a jusqu'à présent trouvé que le moyen suivant qui fût efficace pour éviter la formation du gaz oxide nitrique. On mêle la substance organique avec une quantité convenable d'oxide cuivrique, et on ajoute ensuite au mélange une quantité de cuivre métallique très-divisé équivalente à la moitié environ de l'oxide cuivrique qu'on a employé. On peut employer ici un oxide cuivrique qui ait déjà servi à une ou deux combustions, et qui contienne déjà une quantité considérable de cuivre métallique.

Dans l'appareil, représenté pl. I, fig. 13, *a* est le tube de combustion, et *b* un petit tube plein de chlorure calcique. Ce dernier n'a d'autre but que de permettre, dans la détermination du nitrogène, de déterminer encore une fois, pour plus de sûreté, la quantité de l'hydrogène, que d'ailleurs on obtient déjà en déterminant le carbone. C'est pourquoi on pourrait très-bien s'en passer. *c* est un large tube plein d'hydrate potassique humecté, qu'on pourrait remplacer par de l'hydrate calcique. *e* est une boule pleine d'une dissolution de potasse pure. Voici à quoi sert cette boule : dès que la combustion est achevée, et l'appareil refroidi, on retourne la boule, ce que le tube de caoutchouc qui sert de jonction permet d'exécuter aisément,

et au moyen d'une lampe à esprit-de-vin, on chasse la dissolution de potasse jusqu'au bouchon *f*. Tout l'acide carbonique que contient le tube de combustion *a* est absorbé complètement par cette dissolution; la même chose a lieu pour l'acide carbonique qui est contenu dans le petit tube *b*, parce que le vide produit dans le tube de combustion y fait refluer ce gaz. Au bout d'une ou deux heures on peut mesurer le gaz nitrogène qui a été obtenu. On introduit sous la cloche *d* quelques petits morceaux de chlorure calcique fondu, pour dessécher le gaz. L'humidité influe peu sur son volume, il est vrai; mais, dans le cas où du gaz oxide nitrique se serait formé, on est sûr, en obtenant le gaz aussi sec que possible, que l'acide nitreux ne se condense point dans la cloche.

Th. de Saussure, au lieu de chlorure potassique, ou d'oxide cuivrique, se sert de gaz oxigène pour analyser les corps exempts de nitrogène. Comme ce gaz ne change pas de volume quand il se convertit en gaz acide carbonique, on peut, après la combustion, déterminer la quantité de l'hydrogène d'après la diminution du volume. Prout et Hermann se servent, pour ces analyses, d'un appareil dans lequel les substances qu'on veut examiner sont brûlées avec de l'oxide cuivrique, et qui contient en même temps un volume déterminé de gaz oxigène, qu'on fait ensuite aller et venir sur l'oxide cuivrique, de manière que tout le cuivre qui a été réduit se convertit de nouveau en oxide cuivrique. Si une substance contient de l'oxigène et de l'hydrogène dans les proportions nécessaires pour former de l'eau, le volume de l'oxigène qu'on emploie ne change pas; si l'oxigène est en excès, le volume du gaz oxigène est plus considérable après l'expérience; si, au contraire, l'hydrogène est en excès, ce volume est moins grand.

Cet appareil, avec lequel Prout et Hermann ont obtenu des résultats fort exacts, est plus compliqué que ceux dont j'ai donné la description plus haut, sans avoir de grands

avantages sur ces derniers ; je puis donc me dispenser de le décrire ici en détail.

Lorsqu'il s'agit d'analyser au moyen de l'oxide cuivrique une substance qui ne peut être obtenue qu'à l'état liquide, le mieux est de l'introduire dans une très-petite boule oblongue en verre mince, effilée en une pointe très-déliée, et dont on connaisse le poids : on chauffe cette boule, on la plonge dans la liqueur, qui y monte à mesure qu'elle se refroidit, et on la pèse de nouveau. On l'introduit alors par la pointe dans un long tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, puis on remplit entièrement ce tube d'oxide cuivrique, et on le fait communiquer avec un appareil propre à recueillir l'eau et les gaz qui se dégagent. Tout étant disposé, on fait rougir la portion de l'oxide cuivrique qui est le plus éloignée de la substance qu'on veut examiner, puis on chauffe très-légèrement l'autre portion, afin qu'il ne se volatilise que peu de substance à la fois, et qu'elle puisse se décomposer en traversant l'oxide cuivrique rouge. Au bout d'un certain laps de temps, on augmente assez la chaleur pour faire rougir le tube entier. On conçoit aisément que, si l'on faisait passer une trop grande quantité à la fois de vapeur de la substance à travers l'oxide cuivrique rouge, il y en aurait une grande partie qui ne pourrait pas se décomposer.

Plusieurs combinaisons gazeuses de l'hydrogène peuvent également être analysées quantitativement au moyen de l'oxide cuivrique. Telles sont surtout les diverses combinaisons gazeuses du carbone avec l'hydrogène. Il suffit d'en faire passer très-lentement un volume quelconque à travers un tube de porcelaine contenant un grand excès d'oxide cuivrique, et de chauffer celui-ci jusqu'au rouge. Il n'est pas nécessaire non plus de recueillir sur-le-champ l'eau et l'acide carbonique qui se produisent ; et on peut ne commencer à le faire que quand tout l'air atmosphérique a été chassé du tube. On détermine

alors la quantité de l'eau et le volume du gaz acide carbonique.

L'analyse de toutes les substances auxquelles on donne ordinairement le nom d'organiques, et qui sont composées d'hydrogène, de carbone, d'oxigène, et parfois aussi de nitrogène, n'a de valeur, quand on l'a exécutée comme il vient d'être dit, qu'autant que le corps sur lequel on opère est parfaitement pur et exempt de toutes matières étrangères. Mais ces conditions sont très-difficiles à remplir, surtout lorsqu'on ne peut point obtenir la substance à l'état cristallin. Si la substance est de nature à produire des combinaisons salines avec des bases, il faut en déterminer rigoureusement la capacité de saturation. La manière la plus facile et la plus sûre d'y parvenir consiste à analyser la combinaison de la substance avec l'oxide plombique, en apportant le plus grand soin à ne pas employer des mélanges qui soient à des degrés différens de saturation.

On s'y prend de la manière suivante, d'après Berzelius, pour analyser le sel plombique : Le sel est séché à 100°, dans un courant d'air qui passe à travers un long tube rempli de chlorure calcique fondu; ensuite on le laisse refroidir jusqu'à la température ordinaire, en continuant toujours à faire arriver dessus le même courant d'air; puis on en pèse une certaine quantité dans un verre de montre taré. On le chauffe aussitôt sur ce même verre, au dessus de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, de manière que la masse s'enflamme au bord, sur un point, après quoi on diminue la chaleur, afin que la combustion continue à s'opérer d'elle-même avec lenteur. Sans cette précaution, la chaleur pourrait s'élever assez, pendant la combustion du sel, pour que la masse devînt très-rouge, et qu'il se volatilisât un peu de plomb. La combustion étant terminée, on chauffe la masse jusqu'à ce qu'elle commence à rougir, afin qu'il n'y reste point de charbon non brûlé; puis on la laisse refroidir, et on la

pèse. Le résidu est un mélange de plomb ou de sous-oxide de plomb et d'oxide plombique. En versant dessus de l'acide acétique étendu, l'oxide plombique se dissout, et lorsqu'ensuite on ajoute davantage d'acide acétique, le sous-oxide jusqu'alors pulvérulent s'aglutine en une masse cohérente de plomb réduit. On lave bien cette masse avec de l'eau, que l'on décante avec précaution; on la fait sécher au bain marie, et on la pèse. Pour 100 parties de plomb réduit, on ajoute au résidu rougi 7,725 parties d'oxigène, ce qui fait connaître la quantité totale d'oxide plombique existante dans le sel. On peut aisément, d'après cela, calculer la capacité de saturation.

Cette expérience, qui doit être repétée plusieurs fois de suite, donne, lorsqu'on l'exécute avec quelque circonspection, un résultat beaucoup plus exact que toute autre à laquelle on pourrait avoir recours pour déterminer la quantité de l'oxide plombique dans la combinaison.

Lorsqu'on croit qu'il est difficile d'obtenir un sel plombique neutre avec la substance organique, et qu'on craint que la combinaison ne contienne une certaine quantité de soussel, on prend le sel argentique pour déterminer la capacité de saturation, attendu que l'oxide argentique ne forme ordinairement pas de combinaisons basiques avec les acides organiques. Il ne faut jamais prendre, pour l'analyse d'une substance organique, sa combinaison avec un alcali fixe ou avec une terre alcaline, parce que ces bases retiennent de l'acide carbonique quand on décompose le sel en le faisant rougir avec de l'oxide cuivrique.

Après avoir décomposé par l'oxide cuivrique un poids quelconque de substance organique, soit seule, soit, ce qui vaut mieux encore, combinée avec une base, et de préférence avec l'oxide plombique ou l'oxide argentique, après avoir déterminé la quantité de l'hydrogène et du carbone, enfin, après avoir déterminé celle de l'oxigène d'après la perte, il faut examiner si cette quantité d'oxi-

gène est un multiple par un nombre entier de la capacité de saturation trouvée par l'expérience précédente : elle doit au moins ne pas s'éloigner beaucoup d'un multiple du nombre qui exprime la capacité de saturation. Car comme, dans les sels que les acides inorganiques forment avec les bases, l'oxigène de l'acide doit être un multiple par un nombre entier de celui de sa base, la même chose doit avoir lieu également pour les combinaisons des acides organiques avec les bases. Par conséquent, toutes les fois qu'on ne trouve pas ce rapport, c'est une preuve ou qu'une erreur a été commise dans l'analyse, ou que la substance sur laquelle on a opéré n'était point pure.

Il est facile de calculer le nombre des atomes d'hydrogène, de carbone et d'oxigène dans la substance qu'on a analysée. Si l'on admet que le nombre des atomes d'oxigène contenus dans cette substance est autant de fois supérieur à celui des atomes d'oxigène de la base avec laquelle celle-ci forme une combinaison neutre, que l'oxigène de la substance organique est multiple de celui de la base, on parvient sans peine à déterminer aussi le nombre des atomes de l'hydrogène, du carbone et du nitrogène, si ce dernier corps existe.

Les difficultés sont bien plus grandes lorsqu'il s'agit d'apprécier l'exactitude de l'analyse des substances organiques qui ne forment pas de combinaisons salines avec les bases. On est alors obligé de se borner à rechercher si le rapport qu'on a trouvé entre les élémens correspond à des nombres entiers de carbone, d'hydrogène, d'oxigène et de nitrogène, ce qui peut cependant avoir lieu, à très-peu de chose près, pour des substances composées d'un très-grand nombre d'atomes de ces corps simples, quoique l'analyse soit fausse.

FIN DU TEXTE DU SECOND ET DERNIER VOLUME.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DU SECOND VOLUME.

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE.

TABLES.

TABLES

SERVANT, DANS LES ANALYSES QUANTITATIVES, A CALCULER LA QUANTITÉ D'UNE SUBSTANCE D'APRÈS CELLE QUI A ÉTÉ TROUVÉE D'UNE AUTRE SUBSTANCE.

Il est rare que, dans l'analyse chimique d'une substance, on détermine la quantité de ses principes constituans par des pesées immédiates : ordinairement on la calcule d'après le poids de combinaisons connues qui ont été obtenues dans le cours de l'analyse.

Les Tables suivantes faciliteront, autant que possible, ces calculs. On y trouve indiqués les corps composés et même quelquefois les corps simples qui s'obtiennent dans les diverses analyses, et, en regard de ces corps, les substances dont ils peuvent servir à déterminer les quantités. Tantôt ces dernières substances font partie constituante des corps qui ont été trouvés et déterminés dans le cours de l'analyse, tantôt leur quantité se déduit d'une comparaison qu'on établit avec celle du corps qui a été obtenu. Le premier cas a lieu, par exemple, quand on veut calculer la quantité de potasse d'après celle qu'on a trouvée de sulfate potassique, et le second, lorsqu'on veut calculer cette même quantité de potasse d'après celle qui a été trouvée de chlorure potassique.

La première colonne des Tables, sous le titre de TROUVÉ, donne les noms des substances qu'on ren-

contré dans les recherches analytiques, et dont les quantités peuvent être déterminées par des pesées immédiates. Les formules chimiques dont Berzelius se sert pour exprimer, d'une manière figurée, la composition chimique de ces corps, ont été jointes à chacun d'eux, afin d'éviter les équivoques auxquels les noms seuls pourraient quelquefois donner lieu relativement à la composition.

La seconde colonne, intitulée CHERCHÉ, indique les noms des substances dont la quantité doit être calculée d'après le poids des substances inscrites dans la première. Là, aussi, les formules chimiques ont été ajoutées.

La troisième colonne, portant 1 pour titre, indique la quantité de la substance désignée dans la seconde colonne que contient 1,00000 partie d'un poids quelconque de la substance portée à la première colonne, ou qui correspond à 1,00000 partie de cette dernière. En ramenant la virgule à droite, on apprend quelle quantité de substance *cherchée* existe dans 10, 100, 1000, etc. parties de la substance *trouvée*.

Les huit colonnes suivantes, intitulées 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9, marquent les quantités de substances *cherchées* qui sont contenues dans 2,00000, 3,00000, 4,00000, 5,00000, 6,00000, 7,00000, 8,00000 et 9,00000 parties d'un poids quelconque de substances *trouvées* inscrites à côté d'elles, sur la première colonne, ou correspondantes à ces nombres de parties de celles-ci.

Maintenant il est facile, à l'aide d'une simple addition, de trouver la quantité de la substance *cherchée* d'après un nombre quelconque d'une unité de poids des substances *trouvées*. A cet effet, pour chaque chiffre de la quantité en poids de la substance *trouvée*, on additionne ensemble les nombres que portent, sur les lignes correspondantes aux substances *cherchées*, les

neuf dernières colonnes des tables intitulées 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9. Cependant, comme les nombres de la substance *cherchée*, qui sont indiqués dans les neuf colonnes chiffrées, correspondent à 1,00000, 2,00000, etc. parties de la substance *trouvée*, il faut, quand on veut connaître les quantités correspondantes à 0,1, 0,01, 0,001, etc. partie de la substance *trouvée*, reculer la virgule d'un, deux, trois, etc. chiffres à gauche. On la ramène de même à droite, lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité correspondante à 10, 100, 1000, etc. parties de la substance *trouvée*.

Par exemple, on veut savoir combien il y a de potasse contenue dans 2,658 grammes de sulfate potassique. On cherche le sulfate potassique dans la première Table POTASSIUM, et on additionne ensemble les nombres suivans :

De la colonne 2 (sans changer la virgule).	1,08134
De la colonne 6 (en reculant la virgule d'une unité à gauche).	0,32440
De la colonne 5 (en reculant la virgule de deux unités à gauche).	0,02703
De la colonne 8 (en reculant la virgule de trois unités à gauche).	0,00432
2,658 grammes de sulfate potassique contiennent.	1,43709 gram. de potasse.

On voit de suite que, dans presque tous les calculs, les derniers chiffres des nombres qu'on doit additionner ensemble, peuvent être laissés de côté, sans qu'il en résulte d'erreur grave.

Cette disposition des Tables, que Poggendorff a employée le premier, évite à ceux qui ne sont pas habitués à se servir des tables de logarithmes, une foule

de multiplications et de divisions désagréables. Mais, pour ceux mêmes qui sont exercés aux calculs logarithmiques, ces tables sont infiniment plus commodes que celles de logarithmes, dans les calculs qu'exigent les analyses chimiques. Enfin elles donnent des résultats infiniment plus exacts que les tables de logarithmes et les échelles d'équivalens, dont un chimiste ne doit jamais faire usage quand il s'agit d'analyses rigoureuses.

Les nombres contenus dans les Tables ont été calculés d'après les poids atomiques des corps simples que Berzelius a admis et qu'il a déduits, pour la plupart, d'expériences faites par lui-même. A chaque corps simple on a ajouté le poids de son atome, afin que chacun pût se convaincre par soi-même de l'exactitude des nombres indiqués dans les Tables.

Les Tables ne contiennent, parmi les substances d'après la quantité desquelles on peut calculer celle d'autres substances, que celles dont il a été question dans le cours de cet ouvrage. Cependant le calcul sera facile aussi à établir pour toutes les autres substances dont la composition atomique est connue. Je citerai seulement ici quelques exemples, afin de rendre cette proposition plus sensible.

On veut savoir, par exemple, combien une quantité donnée d'oxide cuivrique donnerait de chlorure cuivrique, si on la dissolvait dans de l'acide hydrochlorique, et qu'on évaporât la dissolution jusqu'à parfaite siccité. Comme la nécessité de cette connaissance ne se présente jamais dans les analyses quantitatives, il n'a point été dit dans la vingt-troisième Table, à l'article de l'oxide cuivrique, à combien s'élève la quantité de chlorure cuivrique qui correspond à une quantité déterminée de cet oxide. Rien, cependant, n'est plus facile à calculer : Supposons que la quantité d'oxide cuivrique soit de 1,359 gramme. D'après les troisième et quatrième lignes

de la vingt-troisième Table, cette quantité contient 1,085 gramme de cuivre, et 0,274 gramme d'oxigène. On verra ensuite, d'après la neuvième ligne de la quarante-huitième Table, combien il faut de chlore pour correspondre à 0,274 gramme d'oxigène, et l'on trouvera qu'il en faut 1,213 gramme. Si l'on additionne cette quantité avec celle de 1,085 gramme de cuivre, on obtient 2,298 grammes de chlorure cuivrique.

Veut-on savoir, au contraire, combien une quantité donnée, par exemple 2,298 grammes, de chlorure cuivrique produirait d'oxide cuivrique, si l'on dissolvait ce chlorure dans l'eau, et qu'on le décomposât par la dissolution de potasse, on cherche dans la quarante-huitième Table, à la trente-septième série, combien 2,298 grammes de chlorure cuivrique contiennent de chlore, et on trouve qu'il y entre 1,213 gramme de chlore, et par conséquent aussi 1,085 gramme de cuivre. On voit ensuite, par la dixième série de la quarante-huitième Table, que 1,213 gramme de chlore correspond à 0,274 gramme d'oxigène. Si l'on additionne cette dernière quantité avec 1,085 gramme de cuivre, on obtient 1,359 gramme d'oxide cuivrique, correspondant à 2,298 grammes de chlorure cuivrique.

Dans certains cas plus compliqués il a été mis au bas de quelques Tables des notes qui se rapportent à des passages du texte de l'ouvrage. Il suffira au lecteur de quelques réflexions pour résoudre d'autres problèmes, dont la solution ne peut point être obtenue immédiatement par les Tables.

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
I. POTASSIUM (Kalium).	Signe K.		Poids de
1) Potasse KO	Potassium K	0,83048	1,6609
2) Potasse KO	Oxigène O	0,16952	0,33903
3) Sulfate potassique $KO + SO^3$	Potasse KO	0,54067	1,0813
4) Chlorure potassique KCl^2	Potasse KO	0,63257	1,2651
5) Chlorure potassique KCl^2	Potassium K	0,52534	1,0506
6) Carbonate potassique. $KO + CO^2$	Potasse KO	0,68092	1,3618
7) Nitrate potassique $KO + NO^5$	Potasse KO	0,46562	0,9312
8) Chlorure platinico-potassique $PtCl^4 + KCl^2$	Potasse KO	0,19334	0,3866

II. SODIUM (Natrium).	Signe Na.		Poids
1) Soude NaO	Sodium Na	0,74418	1,488
2) Soude NaO	Oxigène O	0,25582	0,5116
3) Sulfate sodique $NaO + SO^3$	Soude NaO	0,43819	0,8763
4) Carbonate sodique $NaO + CO^2$	Soude NaO	0,58576	1,171
5) Chlorure sodique $NaCl^2$	Soude NaO	0,53289	1,065

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

'atome 489,916.

2,49145	3,32194	4,15242	4,98290	5,81339	6,64387	7,47436
0,50855	0,67806	0,84758	1,01710	1,18661	1,35613	1,52564
1,62201	2,16268	2,70335	3,24402	3,78469	4,32536	4,86603
1,89771	2,53028	3,16285	3,79542	4,42799	5,06056	5,69313
1,57602	2,10136	2,62670	3,15204	3,67738	4,20272	4,72806
2,04276	2,72368	3,40460	4,08552	4,76644	5,44736	6,12828
1,39686	1,86248	2,32810	2,79372	3,25934	3,72496	4,19058
0,58002	0,77336	0,96670	1,16004	1,35338	1,54672	1,74006

l'atome 290,897.

2,23253	2,97671	3,72089	4,46507	5,20925	5,95342	6,69760
0,76747	1,02329	1,27911	1,53493	1,79075	2,04658	2,30240
1,31457	1,75276	2,19095	2,62914	3,06733	3,50552	3,94371
1,75728	2,34304	2,92880	3,51456	4,10032	4,68608	5,27184
1,59867	2,13156	2,66445	3,19734	3,73023	4,26312	4,79601

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.

II. SODIUM (Natrium). Signe Na. Poids d[illegible]

6) Chlorure sodique $NaCl^2$	Sodium Na	0,39656	0,7931

III. LITHIUM. Signe L. Poids d[illegible]

1) Lithine LO	Lithium L	0,44850	0,8970
2) Lithine LO	Oxigène O	0,55150	1,1030
3) Sulfate lithique $LO + SO^3$	Lithine LO	0,26568	0,5313
4) Carbonate lithique $LO + CO^2$	Lithine LO	0,39610	0,7922
5) Chlorure lithique LCl^2	Lithine LO	0,34605	0,6921
6) Chlorure lithique LCl^2	Lithium L	0,15520	0,3104
7) Phosphate sodico-lithique. $(2LO + PO^5) + (2NaO + PO^5)$	Lithine $2LO$	0,12381	0,2476

IV. BARYUM. Signe Ba. Poids d[illegible]

1) Baryte BaO	Baryum Ba	0,89549	1,7909
2) Baryte BaO	Oxigène O	0,10451	0,2090
3) Sulfate barytique $BaO + SO^3$	Baryte BaO	0,65628	1,312[illegible]

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 290,897.						
1,18968	1,58624	1,98280	2,37936	2,77592	3,17248	3,56904
l'atome 81,320.						
1,34550	1,79400	2,24250	2,69100	3,13950	3,58800	4,93650
1,65450	2,20600	2,75750	3,30900	3,86050	4,41200	4,96350
0,79704	1,06272	1,32840	1,59408	1,85976	2,12544	2,39112
1,18830	1,58440	1,98050	2,37660	2,77270	3,16880	3,56490
1,03815	1,38420	1,73025	2,07630	2,42235	2,76840	3,11445
0,46560	0,62080	0,77600	0,93120	1,08640	1,24160	1,39680
0,37143	0,49524	0,61905	0,74286	0,86667	0,99048	1,11429
l'atome 856,880.						
2,68648	3,58198	4,47747	5,37296	6,26846	7,16395	8,05945
0,31352	0,41802	0,52253	0,62704	0,73154	0,83605	0,94055
1,96884	2,62512	3,28140	3,93768	4,59396	5,25024	5,90652

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
IV. **BARYUM.**	Signe Ba.		Poids de
4) Carbonate barytique $BaO + CO^2$	Baryte BaO	0,77589	1,55172
5) Chlorure barytique $BaCl^2$	Baryte BaO	0,73633	1,47266
6) Chlorure barytique $BaCl^2$	Baryum Ba	0,65938	1,31876
7) Fluosiliciure barytique $F^3Ba^3 + F^6Si^2$	Baryte $3BaO$	0,18297	0,36594
V. **STRONTIUM.**	Signe Sr.		Poids de
1) Strontiane SrO	Strontium Sr	0,84551	1,69102
2) Strontiane SrO	Oxigène O	0,15449	0,30898
3) Sulfate strontianique $SrO + SO^3$	Strontiane SrO	0,59360	1,12720
4) Carbonate strontianique $SrO + CO^2$	Strontiane SrO	8,70074	1,40148
5) Chlorure strontianique $SrCl^2$	Strontiane SrO	0,65387	1,30774
6) Chlorure strontianique $SrCl^2$	Strontium Sr	0,55285	1,10570
VI. **CALCIUM.**	Signe Ca.		Poids de
1) Chaux CaO	Calcium Ca	0,11911	1,43823
2) Chaux CaO	Oxigène O	0,28089	0,56177

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 856,880.						
2,32758	3,10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,20688	6,98274
2,20899	2,94532	3,68165	4,41798	5,15431	5,89064	6,62697
1,97814	2,63752	3,29690	3,95628	4,61566	5,27504	5,93442
0,54891	0,73188	0,91485	1,09782	1,28079	1,46376	1,64673
l'atome 547,285.						
2,53653	3,38204	4,22755	5,07306	5,91857	6,76408	7,60959
0,46347	0,61796	0,77245	0,92694	1,08143	1,23592	1,39041
1,69080	2,25440	2,81800	3,38160	3,94520	4,50880	5,07240
2,10222	2,80296	3,50370	4,20444	4,90518	5,60592	6,30666
1,96161	2,61548	3,26935	3,92322	4,57709	5,23096	5,88483
1,65855	2,21140	2,76425	3,31710	3,86995	4,42280	4,97565
l'atome 256,019.						
2,15735	2,87646	3,59558	4,31470	5,03381	5,75293	6,47204
0,84265	1,12354	1,40442	1,68530	1,96619	2,24707	2,52796

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
VI. CALCIUM.	Signe Ca.		Poids de
3) Sulfate calcique. $CaO + SO^3$	Chaux CaO	0,41532	0,83064
4) Carbonate calcique $CaO + CO^2$	Chaux CaO	0,56292	1,12584
VII. MAGNESIUM.	Signe Mg.		Poids de
1) Magnésie MgO	Magnesium Mg	0,61293	1,22587
2) Magnésie MgO	Oxigène O	0,38707	0,77413
3) Sulfate magnésique $MgO + SO^3$	Magnésie MgO	0,34015	0,68030
4) Phosphate magnésiq. $2MgO + PO^5$	Magnésie $2MgO$	0,36671	0,73342
VIII. ALUMINIUM.	Signe Al.		Poids de
1) Alumine AlO^3	Aluminium Al	0,53295	1,06591
2) Alumine AlO^3	Oxigène O^3	0,46705	0,93409
IX. GLUCIUM (beryllium.)	Signe Be.		Poids de
1) Glucine BeO^3	Beryllium Be	0,68846	1,37692
2) Glucine BeO^3	Oxigène O^3	0,31154	0,62308

3.	4.	5.	6.	7	8.	9.

l'atome 256,019.

1,24596	1,66128	2,07660	2,49102	2,90724	3,32256	3,73788
1,68876	2,25168	2,81460	3,37752	3,94044	4,50336	5,06628

l'atome 158,353.

1,83880	2,45173	3,06466	3,67760	4,29053	4,90346	5,51640
1,16120	1,54827	1,93534	2,32240	2,70947	3,09654	3,48360
1,02045	1,36060	1,70075	2,04090	2,38105	2,72120	3,06135
1,10013	1,46684	1,83355	2,20026	2,56697	2,93368	3,30039

l'atome 171,167.

1,59886	2,13181	2,66476	3,19772	3,73067	4,26362	4,79658
1,40114	1,86819	2,33524	2,80228	3,26933	3,73638	4,20342

l'atome 331,479.

2,06538	2,75384	3,44229	4,13076	4,81922	5,50768	6,19614
0,93462	1,24616	1,55770	1,86924	2,18078	2,49232	2,80386

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
X. THORIUM.	Signe Th.		Poids de
1) Thorine. ThO	Thorium Th	0,88164	1,76329
2) Thorine ThO	Oxigène O	0,11836	0,23671
XI. YTTRIUM.	Signe Y.		Poids de
1) Yttria YO	Yttrium Y	0,80073	1,60147
2) Yttria YO	Oxigène O	0,19927	0,39853
XII. CERIUM.	Signe Ce.		Poids de
1) Oxide céreux CeO	Cerium Ce	0,85179	1,70358
2) Oxide céreux CeO	Oxigène O	0,14821	0,29642
3) Oxide cérique CeO^3	Cerium Ce	0,79302	1,58605
4) Oxide cérique CeO^3	Oxigène O^3	0,20698	1,41395
XIII. ZIRCONIUM.	Signe Zr.		Poids de
1) Zircone ZrO^3	Zirconium Zr	0,73695	1,47390
2) Zircone ZrO^3	Oxigène O^3	0,26305	0,52610
XIV. MANGANÈSE.	Signe Mn.		Poids de
1) Oxide manganeux MnO	Manganèse Mn	0,77573	1,55147

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 744,900.

2,64493	3,52657	4,40821	5,28986	6,17150	7,05314	7,93479
0,35507	0,47343	0,59179	0,71014	0,82850	0,94686	1,06521

l'atome 401,840.

2,40220	3,20293	4,00366	4,80440	5,60513	6,40586	7,20660
0,59780	0,79707	0,99634	1,19560	1,39487	1,59414	1,79340

l'atome 574,718.

2,55537	3,40716	4,25895	5,11074	5,96253	6,81432	7,66611
0,44463	0,59284	0,74105	0,88926	1,03747	1,18568	1,33389
2,37907	3,17209	3,96511	4,75814	5,55116	6,34418	7,13721
0,62093	0,82791	1,03489	1,24186	1,44884	1,65582	1,86279

l'atome 420,238.

2,21086	2,94781	3,68476	4,42171	5,16066	5,89762	6,63457
0,78914	1,05219	1,31524	1,57829	1,83934	2,10238	2,36543

l'atome 345,900.

2,32720	3,10294	3,87867	4,65440	5,43014	6,20587	6,98161

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XIV. MANGANÈSE.	Signe Mn.		Poids de
2) Oxide manganeux MnO	Oxigène O	0,22427	0,44853
3) Oxide manganique MnO^3	Manganèse Mn	0,69752	1,39504
4) Oxide manganique MnO^3	Oxigène O^3	0,30248	0,60496
5) Suroxide de manganèse MnO^2	Manganèse Mn	0,53553	1,07106
6) Suroxide de manganèse MnO^2	Oxigène O^2	0,46447	0,92894
7) Oxide mangano-manganique $MnO+MnO^3$	Oxide manganeux $3MnO$	0,93044	1,86088
8) Oxide mangano-manganique $MnO+MnO^3$	Oxide manganeux $1\frac{1}{2}MnO^3$	1,03478	2,06956
9) Oxide mangano-manganique $MnO+MnO^3$	Suroxide de manganèse $3MnO^2$	1,13911	2,27822
10) Sulfate manganeux $MnO+SO^3$	Oxide manganeux MnO	0,47082	0,94164

XV. FER.	Signe Fe.		Poids de
1) Oxide ferreux FeO	Fer Fe	0,77232	1,54464
2) Oxide ferreux FeO	Oxigène O	0,22768	0,45536
3) Oxide ferrique FeO^3	Fer Fe	0,69338	1,38677

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 345,900.

0,67280	0,89706	1,12133	1,34560	1,56986	1,79413	2,01839
2,09256	2,79008	3,48760	4,18512	4,88264	5,58016	6,27768
0,90744	1,20992	1,51240	1,81488	2,11736	2,41984	2,72232
1,60660	1,14213	2,67766	3,21319	3,74872	4,28426	4,81979
1,39340	1,85787	2,32234	2,78681	3,25128	3,71574	4,18021
2,79132	3,72176	4,65220	5,58264	6,51308	7,44352	8,37396
3,10434	4,13912	5,17390	6,20868	7,24346	8,27824	9,31302
3,41733	4,55644	5,69555	6,83466	7,97377	9,11288	10,25199
1,41246	1,88328	2,35410	2,82492	3,29574	3,76656	4,23738

l'atome 339,213.

2,31696	3,08928	3,86160	4,63392	5,40624	6,17856	6,95088
0,68304	0,91072	1,13840	1,36608	1,59376	1,82144	2,04912
2,08015	2,77354	3,46692	4,16031	4,85369	5,54708	6,24046

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XV. FER.	Signe Fe.		Poids de
4) Oxide ferrique FeO^3	Oxigène O^3	0,30662	0,61323
5) Oxide ferrique FeO^3	Oxide ferreux FeO^2	0,89780	1,79560
6) Fer Fe	Oxide ferrique FeO^3	1,44220	2,88440
7) Fer Fe	Oxide ferreux FeO	1,29480	2,58960
8) Fer Fe	Oxigène O	0,29480	0,58960
9) Fer Fe	Oxigène O^3	0,44220	0,88440
10) Oxigène O	Oxide ferreux 2FeO	8,78426	17,56852
11) Oxigène O	Oxide ferreux FeO	4,39213	8,78426
12) Oxigène O^3	Oxide ferrique FeO^3	3,26142	6,52284
13) Soufre S	Oxide ferrique FeO^3	4,86380	9,72760
14) Chlore Cl	Oxide ferrique FeO^3	2,21038	4,42076
15) Or Au	Oxide ferreux 6FeO	1,06004	2,12008

Re

La sixième et la septième séries de cette table indiquent combien d'oxide ferreux et combien d'oxide ferrique correspondent à une quantité trouvée de fer métallique. Ces calculs se présentent lorsque, dans une combinaison d'oxide ferrique et d'oxide ferreux, on veut déterminer les quantités de ces deux oxides, en réduisant la combinaison par le moyen du gaz hydrogène, et qu'on pèse la

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 339,213.						
0,91985	1,22646	1,53308	1,83969	1,14631	2,45292	2,75954
2,69340	3,59120	4,48900	5,38680	6,28460	7,18240	8,08020
4,32660	5,76880	7,21100	8,65320	10,09540	11,53760	12,98980
3,88440	5,17920	6,47400	7,76880	9,06360	10,35840	11,65320
0,88440	1,17920	1,47400	1,76880	2,06360	2,35840	2,65320
1,32660	1,76880	2,21100	2,65320	3,09540	3,53760	3,97980
26,35278	35,13704	43,92130	52,70556	61,48982	70,27408	79,05834
13,17639	17,56852	21,96065	26,35278	30,74491	35,13704	39,52917
9,78426	13,04568	16,30710	19,56852	22,82994	26,09136	29,35278
14,59140	19,45520	24,31900	29,18280	34,04660	38,91040	43,77420
6,63114	8,84152	11,05190	13,26228	15,47266	17,68304	19,89342
3,18012	4,24016	5,30020	6,36024	7,42028	8,48032	9,54036

MARQUES.

quantité de l'eau qui s'est produite, ainsi que celle du fer qui a été réduit (p. 75). L'opération peut être faite de plusieurs manières.

Que, par exemple, dans une expérience, on ait obtenu d'une combinaison d'oxide ferrique et d'oxide ferreux, pesant 3,449 grammes, 2,506 grammes de fer réduit. et 1,061 gramme d'eau.

On verra par la première série de la cinquante-deuxième table, que cette dernière contient 0,943 gramme d'oxigène, quantité qui existait dans les deux oxides du fer, avant l'expérience. La neuvième série de la quinzième table apprend que 2,506 grammes de fer métallique ont besoin de 1,108 gramme d'oxigène pour se convertir en oxide ferrique. Si, de cette quantité, on extrait celle d'oxigène existant dans l'eau qui a été obtenue (0,943 gramme), on obtient 0,165 gramme. L'oxide ferreux contenu dans la combinaison, aurait absorbé cette dernière quantité d'oxigène pour se convertir en oxide ferrique. Mais maintenant on voit, par la dixième série de la quinzième table, qu'une quantité de 0,165 gramme d'oxigène correspond à une quantité de 1,450 gramme d'oxide ferreux, c'est-à-dire qu'elle est nécessaire pour transformer cette quantité d'oxide ferreux en oxide ferrique, tandis que la onzième série indique l'oxigène qui se trouve contenu dans l'oxide ferreux. Si l'on déduit cette quantité de 1,450 gramme d'oxide ferreux, de 3,449 grammes, on obtient 1,999 gramme d'oxide ferrique.

On peut aussi arriver au même résultat lorsque la quantité de la combinaison d'oxide ferrique et d'oxide ferreux n'a point été déterminée par la pesée, et qu'on sait seulement que, par la réduction au moyen du gaz hydrogène, elle a donné 2,506 grammes de fer et 1,061 gramme d'eau. On calcule alors, comme précédemment, la quantité de l'oxide ferreux à 1,450 gramme : quant à celle de l'oxide ferrique, elle se trouve en calculant d'abord l'oxigène que l'oxide ferreux contient, soit en l'évaluant à 0,330 gramme d'après la seconde série de cette quinzième table, soit en doublant 0,165 gramme d'oxigène qu'on sait, par l'exemple précédent, être nécessaire pour convertir 1,450 gramme d'oxide ferreux en oxide ferrique. On déduit cette quantité d'oxigène de 0,943 gramme, c'est-à-dire de la quantité d'oxigène que contient l'eau qu'on a obtenue. Le 0,613 gramme d'oxigène restant que contient l'oxide ferrique, correspond, d'après la douzième série de la quinzième table, à 1,999 gramme d'oxide ferrique.

Si, par le moyen de l'acide nitrique, on a oxidé une quantité pesée d'une combinaison d'oxide ferreux et d'oxide ferrique, et qu'on ait précipité l'oxide ferrique par l'ammoniaque (p. 74), l'augmentation de poids, qui consiste en oxigène, peut servir à calculer la quantité de l'oxide ferreux, d'après la dixième série de la table. Si la quantité de la combinaison s'élevait à 3,499 grammes, et si l'oxide ferrique obtenu pesait 3,614 grammes, l'excès de 0,165

gramme d'oxigène indique, d'après la dixième série, 1,450 gramme d'oxide ferreux, qui, dans la combinaison, était uni à 1,999 gramme d'oxide ferrique.

La treizième série de la quinzième table fait voir, lorsque, dans une combinaison d'oxide ferrique avec de l'oxide ferreux, on veut déterminer le premier au moyen du gaz sulfide hydrique (p. 79), à quelle quantité d'oxide ferrique correspond le soufre qu'on a obtenu.

La quatorzième série de la table indique, lorsque, dans une combinaison d'oxide ferrique avec de l'oxide ferreux, on veut déterminer le premier au moyen de la poudre d'argent (p. 81), quelle quantité d'oxide ferrique correspond à celle de chlore que l'argent a absorbée.

Par la quinzième série de la table, on trouve la quantité de l'oxide ferreux d'après la quantité obtenue d'or, lorsqu'on veut déterminer, par le moyen d'une dissolution de chlorure sodico-aurique, combien il y a d'oxide ferreux dans une combinaison de cet oxide et d'oxide ferrique (p. 82).

En comparant les nombres des dixième, treizième, quatorzième et quinzième séries de la quinzième table, on voit que, toutes les fois qu'on cherche à déterminer l'oxide ferreux et l'oxide ferrique, dans une combinaison de ces deux oxides, par la méthode qui consiste à convertir l'oxide ferreux en oxide ferrique (dixième série), une très-petite erreur dans l'expérience doit en produire une grande dans le résultat. L'erreur est moins considérable lorsqu'on détermine l'oxide ferrique par le moyen du gaz sulfide hydrique ; elle l'est moins encore quand on se sert de la poudre d'argent pour parvenir à cette détermination, et elle ne l'est jamais moins que quand on a recours au chlorure sodico-aurique pour déterminer l'oxide ferreux.

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XVI. ZINC.	Signe Zn.		Poids de
1) Oxide zincique ZnO	Zinc Zn	0,80128	1,60256
2) Oxide zincique ZnO	Oxigène O	0,19872	0,39744
3) Sulfate zincique $ZnO + SO^3$	Oxide zincique ZnO	0,50103	1,00206
XVII. COBALT.	Sige Co.		Poids de
1) Oxide cobaltique CoO	Cobalt Co	0,78678	1,57355
2) Oxide cobaltique CoO	Oxigène O	0,21322	0,42645
3) Suroxide de cobalt CoO^3	Cobalt Co	0,71098	1,42196
4) Suroxide de cobalt CoO^3	Oxigène O^3	0,28902	0,57804
5) Cobalt Co	Oxide cobaltique CoO	1,27101	2,54202
XVIII. NICKEL.	Signe Ni.		Poids de
1) Oxide niccolique NiO	Nickel Ni	0,78709	1,57417
2) Oxide niccolique NiO	Oxigène O	0,21291	0,42583
XIX. CADMIUM.	Signe Cd.		Poids de
1) Oxide cadmique CdO	Cadmium Cd	0,87449	1,74899

3.	4	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 403,226.

2,40385	3,20513	4,00641	4,80769	5,60897	6,41026	7,21154
0,59615	0,79487	0,99359	1,19231	1,39103	1,58974	1,78846
1,50309	2,00412	2,50515	3,00618	3,50721	4,00824	4,50927

l'atome 368,991.

2,36033	3,14710	3,93388	4,72066	5,50743	6,29421	7,08098
0,63967	0,85290	1,06612	1,27934	1,49257	1,70579	1,91902
2,13293	2,84391	3,55489	4,26587	4,97685	5,68782	6,39880
0,86707	1,15609	1,44511	1,73413	2,02315	2,31218	2,60120
3,81303	5,08404	6,35505	7,62606	8,89707	10,16808	11,43909

l'atome 369,675.

2,36126	3,14835	3,93543	4,72252	5,50961	6,29670	7,08378
0,63874	0,85165	1,06457	1,27748	1,49039	1,70330	1,91622

l'atome 696,767.

2,62348	3,49797	4,37246	5,24696	6,12145	6,99594	7,87044

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XIX. CADMIUM.	Signe Cd.		Poids de
2) Oxide cadmique CdO	Oxigène O	0,12551	0,25101
3) Sulfure de cadmium CdS	Oxide cadmique CdO	0,88734	1,77468

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XX. PLOMB.	Signe Pb.		Poids de
1) Oxide plombique PbO	Plomb Pb	0,92829	1,85658
2) Oxide plombique PbO	Oxigène O	0,07171	0,14342
3) Suroxide plombeux PbO^3	Plomb Pb	0,89616	1,79232
4) Suroxide plombeux PbO^3	Oxigène O^3	0,10384	0,20768
5) Suroxide plombique PbO^2	Plomb Pb	0,86618	1,73235
6) Suroxide plombique PbO^2	Oxigène O^2	0,13382	0,26765
7) Chlorure plombique Pb Ȼl	Plomb Pb	0,74519	1,49038
8) Chlorure plombique Pb Ȼl	Oxide plombique PbO	0,80275	1,60550
9) Sulfate plombique $PbO+SO^3$	Plomb Pb	0,68287	1,36574
10) Sulfate plombique $PbO+SO^3$	Oxide plombique PbO	0,73563	1,47126
11) Sulfure de plomb PbS	Plomb Pb	0,86550	1,73100
12) Sulfure de plomb PbS	Oxide plombique PbO	0,93236	1,86472

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 696,767.

0,37652	0,50203	0,62754	0,75304	0,87855	1,00406	1,12956
2,66202	3,54936	4,43670	5,32404	6,21138	7,09872	7,98606

l'atome 1294,498.

2,78487	3,71316	4,64145	5,56974	6,49803	7,42632	8,35461
0,21513	0,28684	0,35855	0,43026	0,50197	0,57368	0,64539
2,68847	3,58463	4,48079	5,37695	6,27311	7,16926	8,06542
0,31153	0,41537	0,51921	0,62305	0,72689	0,83074	0,93458
2,59853	3,46470	4,33088	5,19706	6,06323	6,92941	7,79558
0,40147	0,53530	0,66912	0,80294	0,93677	1,07059	1,20442
2,23557	2,98076	3,72595	4,47114	5,21633	5,96152	6,70671
2,40825	3,21100	4,01375	4,81650	5,61925	6,42200	7,22475
2,04861	2,73148	3,41435	4,09722	4,78009	5,46296	6,14583
2,20689	2,94252	3,67815	4,41378	5,14941	5,88504	6,62067
2,59650	3,46200	4,32750	5,19300	6,05850	6,92400	7,78950
2,79708	3,72944	4,66180	5,59416	6,52652	7,45888	8,39124

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXI. BISMUTH.	Signe Bi.		Poids de
1) Oxide bismuthique BiO^3	Bismuth Bi	0,89867	1,79735
2) Oxide bismuthique BiO^3	Oxigène O^3	0,10133	0,20265
XXII. URANE.	Signe U.		Poids de
1) Oxide uraneux UO	Urane U	0,96443	1,9288
2) Oxide uraneux UO	Oxigène O	0,03557	0,0711
3) Oxide uranique UO^3	Urane U	0,94758	1,8951
4) Oxide uranique UO^3	Oxigène O^3	0,05242	0,1048
5) Oxide uraneux UO	Oxide uranique $\frac{1}{2} UO^3$	1,01778	2,0355
XXIII. CUIVRE.	Signe Cu.		Poids de
1) Oxide cuivreux CuO	Cuivre Cu	0,88782	1,7756
2) Oxide cuivreux CuO	Oxigène O	0,11218	0,2243
3) Oxide cuivrique CuO	Cuivre Cu	0,79826	1,5965
4) Oxide cuivrique CuO	Oxigène O	0,20174	0,4034
5) Oxide cuivrique CuO	Oxide cuivreux $\frac{1}{2}$ CuO	0,89913	1,79826
6) Sulfure cuivreux CuS	Cuivre Cu	0,79733	1,5946
7) Sulfure cuivrique CuS	Cuivre Cu	0,66296	1,3259

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

'atome 1330,376.

,69602	3,59470	4,49337	5,39204	6,29072	7,18939	8,08807
,30398	0,40530	0,50663	0,60796	0,70928	0,81061	0,91193

'atome 2711,360.

,89329	3,85772	4,82215	5,78658	6,75101	7,71544	8,67987
,10671	0,14228	0,17785	0,21342	0,24899	0,28456	0,32013
,84273	3,79031	4,73788	5,68546	6,63304	7,58062	8,52819
,15727	0,20969	0,26212	0,31454	0,36696	0,41938	0,47181
,05334	4,07112	5,08890	6,10668	7,12446	8,14224	9,16002

'atome 395,695.

,66345	3,55126	4,43908	5,32690	6,21471	7,10253	7,99034
,33655	0,44874	0,56092	0,67310	0,78529	0,89747	1,00966
,39479	3,19305	3,99131	4,78958	5,58784	6,38610	7,18437
,60521	0,80695	1,00869	1,21042	1,41216	1,61390	1,81563
,69739	3,59652	4,49565	5,39478	6,29391	7,19304	8,09217
,39199	3,18932	3,98665	4,78398	5,58131	6,37864	7,17597
,98888	2,65184	3,31480	3,97776	4,64072	5,30368	5,96664

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXIV. ARGENT.	Signe Ag.		Poids de
1) Oxide argentique AgO	Argent Ag	0,93111	1,86222
2) Oxide argentique AgO	Oxigène O	0,06889	0,13778
3) Chlorure argentique $AgCl^2$	Oxide argentique AgO	0,80903	1,61806
4) Chlorure argentique $AgCl^2$	Argent Ag	0,75330	1,50660
5) Sulfure d'argent AgS	Argent Ag	0,87045	1,74090
6) Sulfure d'argent AgS	Oxide argentique AgO	0,93485	1,86970

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXV. MERCURE.	Signe Hg.		Poids de
1) Oxide mercureux HgO	Mercure Hg	0,96200	1,92400
2) Oxide mercureux HgO	Oxigène O	0,03800	0,07600
3) Oxide mercurique HgO	Mercure Hg	0,92678	1,85356
4) Oxide mercurique HgO	Oxigène O	0,07322	0,14644
5) Chlorure mercureux $HgCl$	Mercure Hg	0,85117	1,70234
6) Chlorure mercureux $HgCl$	Oxide mercurenx $\frac{1}{2}HgO$	0,88480	1,76960
7) Chlorure mercureux $HgCl$	Oxide mercurique HgO	0,91842	1,83684
8) Chlorure mercurique $HgCl$	Mercure Hg	0,74091	1,48182
9) Chlorure mercurique $HgCl$	Oxide merçurique HgO	0,79944	1,59888

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 1351,607.

2,79333	3,72444	4,65555	5,58667	6,51778	7,44889	8,38000
0,20667	0,27556	0,34445	0,41333	0,48222	0,55111	0,62000
2,42709	3,23612	4,04515	4,85418	5,66321	6,47224	7,28127
2,25990	3,01320	3,76650	4,51980	5,27310	6,02640	6,77970
2,61135	3,48180	4,35225	5,22270	6,09315	6,96360	7,83405
2,80455	3,73940	4,67425	5,60910	6,54395	7,47880	8,41365

l'atome 1265,822.

2,88600	3,84800	4,81000	5,77201	6,73401	7,69601	8,65801
0,11400	0,15200	0,19000	0,22799	0,26599	0,30399	0,34199
2,78035	3,70714	4,63392	5,56070	6,48749	7,41427	8,34106
0,21965	0,29286	0,36608	0,43930	0,51251	0,58573	0,65894
2,55351	3,40468	4,25585	5,10702	5,95819	6,80936	7,66053
2,65440	3,53920	4,42400	5,30880	6,19360	7,07840	7,96320
2,75526	3,67368	4,59210	5,51052	6,42894	7,34736	8,26578
2,22273	2,96364	3,70455	4,44546	5,18637	5,92728	6,66819
2,39832	3,19776	3,99720	4,79664	5,59608	6,39552	7,19496

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXV. MERCURE.	Signe Hg.		Poids de
10) Sulfure de mercure HgS	Mercure Hg	0,96287	1,72574
11) Sulfure de mercure HgS	Oxide mercurique HgO	0,93104	1,86208
12) Sulfure de mercure HgS	Chlorure mercurique $Hg\,\text{Ɠl}$	1,16461	2,32922
13) Mercure Hg	Oxide mercureux $\frac{1}{2}HgO$	1,03950	2,07900
14) Mercure Hg	Oxide mercurique HgO	1,07900	2,15800
15) Mercure Hg	Chlorure mercureux $HgCl$	1,17485	2,34970
16) Mercure Hg	Chlorure mercurique $Hg\,\text{Ɠl}$	1,34969	2,69938
XXVI. RHODIUM.	Signe R.		Poids de
1) Oxide rhodeux RO	Rhodium R	0,86691	1,73383
2) Oxide rhodeux RO	Oxigène O	0,13309	0,26617
3) Oxide rhodique RO^3	Rhodium R	0,81283	1,62565
4) Oxide rhodique RO^3	Oxigène O^3	0,18717	0,37435
5) Rhodium R	Oxide rhodique $\frac{1}{2}RO^3$	1,23022	2,46044
6) Rhodium R	Chlorure rhodique RCl^3	2,01930	4,03860

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

'atome 1265,822.

,58861	3,45148	4,31435	5,17722	6,04009	6,90296	7,76583
,79312	3,72416	4,65520	5,58624	6,51728	7,44832	8,37936
,49383	4,65844	5,82305	6,98766	8,15227	9,32688	10,48149
,11850	4,15800	5,19750	6,23700	7,27650	8,31600	9,35550
,23700	4,31600	5,39500	6,47400	7,55300	8,63200	9,71100
,52455	4,69940	5,87425	7,04910	8,22395	9,39880	10,57365
,04907	5,39876	6,74845	8,09814	9,44783	10,79752	12,14721

atome 651,400.

,60074	3,46766	4,33457	5,20149	6,06840	6,93532	7,80223
,39926	0,53234	0,66543	0,79851	0,93160	1,06468	1,19777
,43848	3,25131	4,06413	4,87696	5,68979	6,50262	7,31544
,56152	0,74869	0,93587	1,12304	1,31021	1,49738	1,68456
,69066	4,92088	6,15110	7,38132	8,61154	,84176	11,07198
,05790	8,07720	10,09650	12,11580	14,13510	16,15440	1,17370

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXVII. **PALLADIUM.**	Signe Pd.	Poids de	
1) Oxide palladeux PdO	Palladium Pd	0,86942	1,73885
2) Oxide palladeux PdO	Oxigène O	0,13058	0,26115
3) Oxide palladique PdO^2	Palladium Pd	0,76901	1,53802
4) Oxide palladique PdO^2	Oxigène O^2	0,23099	0,46198
5) Chlorure palladoso-potassique $KCl^2 + PdCl^2$	Palladium Pd	0,32622	0,65244
6) Palladium Pd	Clorure palladeux $PdCl^2$	1,66480	3,32960
XXVIII. **IRIDIUM.**	Signe Jr.	Poids de	
1) Oxide irideux JrO	Iridium Jr	0,92500	1,84999
2) Oxide irideux JrO	Oxigène O	0,07500	0,15001
3) Oxide susirideux JrO^3	Iridium Jr	0,89156	1,78312
4) Oxide susirideux JrO^3	Oxigène O^3	0,10844	0,21688
5) Oxide iridique JrO^2	Iridium Jr	0,86046	1,72092
6) Oxide iridique JrO^2	Oxigène O^2	0,13954	0,27908
7) Oxide susiridique JrO^3	Iridium Jr	0,80434	1,60868
8) Oxide susiridique JrO^3	Oxigène O^3	0,19566	0,39132

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 665,840.

2,60827	3,47770	4,34712	5,21654	6,08597	6,95539	7,82482
0,39173	0,52230	0,65288	0,78346	0,91403	1,04461	1,17518
2,30703	3,07604	3,84505	4,61406	5,38307	6,15208	6,92109
0,69297	0,92396	1,15495	1,38594	1,61693	1,84792	2,07891
0,97866	1,30488	1,63110	1,95732	2,28354	2,60976	2,93598
4,99440	6,65920	8,32400	9,98880	11,65360	13,31840	14,98320

l'atome 1233,260.

2,77499	3,69998	4,62498	5,54998	6,47497	7,39997	8,32496
0,22501	0,30002	0,37502	0,45002	0,52503	0,60003	0,67504
2,67468	3,56624	4,45780	5,34936	6,24092	7,13248	8,02404
0,32532	0,43376	0,54220	0,65064	0,75908	0,86752	0,97596
2,58137	3,44183	4,30229	5,16275	6,02321	6,88366	7,74412
0,41863	0,55817	0,69771	0,83725	0,97679	1,11634	1,25588
2,41301	3,21735	4,02169	4,82603	5,63037	6,43470	7,23904
0,58699	0,78265	0,97831	1,17397	1,36963	1,56530	1,76096

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXVIII. IRIDIUM.	Signe Jr.		Poids de
9) Chlorure iridico-potassique $JrCl^4 + KCl^2$	Iridium Jr	0,40420	0,80840
10) Chlorure iridico-ammonique $JrCl^4 + NH^3Cl^2H^2$	Iridium Jr	0,44232	0,88464
11) Iridium Jr	Chlorure iridique $JrCl^4$	1,71785	3,43570
XXIX. OSMIUM.	Signe Os.		Poids de
1) Oxide osmieux Os O	Osmium Os	0,92561	1,85121
2) Oxide osmieux Os O	Oxigène O	0,07439	0,14879
3) Oxide susosmieux OsO^3	Osmium Os	0,89241	1,78482
4) Oxide susosmieux OsO^3	Oxigène O^3	0,10759	0,21518
5) Oxide osmique OsO^2	Osmium Os	0,86152	1,72303
6) Oxide osmique OsO^2	Oxigène O^2	0,13848	0,27697
7) Acide osmique OsO^4	Osmium Os	0,75672	1,51344
8) Acide osmique OsO^4	Oxigène O^4	0,24328	0,48656
9) Osmium Os	Oxide susosmique OsO^4	1,32149	2,64298
XXX. PLATINE.	Signe Pt.		Poids de
1) Oxide platineux Pt O	Platine Pt	0,92500	1,84999

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 1233,260.

1,21260	1,61680	2,02100	2,42520	2,82940	3,23360	3,63780
1,32696	1,76928	2,21160	2,65392	3,09624	3,53856	3,98088
5,15355	6,87140	8,58925	10,30710	12,02495	13,74280	15,46065

l'atome 1244,210.

2,77682	3,70243	4,62803	5,55364	6,47925	7,40486	8,33046
0,22318	0,29757	0,37197	0,44636	0,52075	0,59514	0,66954
2,67724	3,56965	4,46206	5,35447	6,24688	7,13930	8,03171
0,32276	0,43035	0,53794	0,64553	0,75312	0,86070	0,96829
2,58455	3,44606	4,30758	5,16910	6,03061	6,89213	7,75364
0,41545	0,55394	0,69242	0,83090	0,96939	1,10787	1,24636
2,27017	3,02689	3,78361	4,54033	5,29705	6,05378	6,81050
0,72983	0,97311	1,21639	1,45967	1,70295	1,94622	2,18950
3,96447	5,28596	6,60745	7,92894	9,25043	10,57192	11,89341

l'atome 1233,260.

2,77499	3,69998	4,62498	5,54998	6,47497	7,39997	8,32496

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXX. PLATINE.	Signe Pt.		Poids de
2) Oxide platineux PtO	Oxigène O	0,07500	0,15001
3) Oxide platinique PtO^2	Platine Pt	0,86046	1,72092
4) Oxide platinique PtO^2	Oxigène O^2	0,13954	0,27908
5) Chlorure platinico-potassique $PtCl^4 + KCl^2$	Platine Pt	0,40420	0,80840
6) Chlorure platinico-ammonique $PtCl^4 + NH^3Cl^2H^2$	Platine Pt	0,44232	0,88464
7) Platine Pt	Chlorure platinique $PtCl^4$	1,71785	3,43570

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXXI. OR.	Signe Au.		Poids de
1) Oxide aureux AuO	Or Au	0,96133	1,92266
2) Oxide aureux AuO	Oxigène O	0,03867	0,07734
3) Oxide aurique AuO^3	Or Au	0,89232	1,78464
4) Oxide aurique AuO^3	Oxigène O^3	0,10768	0,21536
5) Or Au	Oxide aurique AuO^3	1,12067	2,24134
6) Or Au	Chlorure aurique $AuCl^3$	1,53417	3,06834

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 1233,260.

0,22501	0,30002	0,37502	0,45002	0,52503	0,60003	0,67504
2,58137	3,44183	4,30229	5,16275	6,02321	6,88365	7,74412
0,41863	0,55817	0,69771	0,83725	0,97679	1,11634	1,25588
1,21260	1,61680	2,02100	2,42520	2,82940	3,23360	3,63780
1,32696	1,76928	2,21160	2,65392	3,09624	3,53856	3,98088
5,15355	6,87140	8,58925	10,30710	12,02495	13,74280	15,46065

l'atome 1243,013.

2,88399	3,84532	4,80665	5,76799	6,72932	7,69065	8,65198
0,11601	0,15468	0,19335	0,23201	0,27068	0,30935	0,34802
2,67696	3,56928	4,46160	5,35392	6,24624	7,13856	8,03088
0,32304	0,43072	0,53840	0,64608	0,75376	0,86144	0,96912
3,36201	4,48268	5,60335	6,72402	7,84469	8,96536	10,08603
4,60251	6,13668	7,67085	9,20502	10,73919	12,27336	13,80753

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXXII. ÉTAIN.	Signe Sn.		Poids de
1) Oxide stanneux SnO	Etain Sn	0,88028	1,76056
2) Oxide stanneux SnO	Oxigène O	0,11972	0,23944
3) Oxide stannique SnO^2	Etain Sn	0,78616	1,57233
4) Oxide stannique SnO^2	Oxigène O^2	0,21384	0,42767
5) Oxide stannique SnO^2	Oxide stanneux SnO	0,89308	1,78616
6) Sulfure d'étain SnS^2	Etain Sn	0,64634	1,29268
7) Sulfure d'étain SnS^2	Oxide stanneux SnO	0,73425	1,46850
8) Sulfure d'étain SnS^2	Oxide stannique SnO^2	0,82215	1,64430
9) Chlorure mercureux $2HgCl$	Oxide stanneux SnO	0,28084	0,56168
10) Chlorure mercureux $2HgCl$	Chlorure stanneux $SnCl^2$	0,39604	0,79208

RE

Les séries 9 et 10 de cette table ont trait à ce que j'ai dit p. 203 et 204, relativement à la détermination de l'oxide stanneux et du chlorure stanneux, quand ces deux corps sont accom-

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXXIII. TITANE.	Signe Ti.		Poids de
1) Acide titanique TiO^2	Titane Ti	0,60293	1,20585

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 735,294.

2,64085	3,52113	4,40141	5,28169	6,16197	7,04226	7,92254
0,35915	0,47887	0,59859	0,71831	0,83803	0,95774	1,07746
2,35849	3,14466	3,93082	4,71698	5,50315	6,28931	7,07547
0,64151	0,85534	1,06918	1,28302	1,49685	1,71069	1,92453
2,67924	3,57232	4,46540	5,35848	6,25156	7,14464	8,03772
1,93902	2,58536	3,23170	3,87804	4,52438	5,17072	5,81706
2,20275	2,93700	3,67125	4,40550	5,13975	5,87400	6,60825
2,46645	3,28860	4,11075	4,93290	5,75505	6,57720	7,39935
0,84252	1,12336	1,40420	1,68504	1,96588	2,24672	2,52756
1,18812	1,58416	1,98020	2,37624	2,77228	3,16832	3,56436

MARQUES.

pagnés d'oxide stannique et de chlorure stannique. On peut, d'après la quantité obtenue de chlorure mercureux, calculer celle de l'oxide stanneux et du chlorure stanneux.

l'atome 303,686.

1,80878	2,41171	3,01463	3,61756	4,22049	4,82342	5,42634

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXXIII. TITANE.	Signe Ti.		Poids de
2) Acide titanique TiO^2	Oxigène O^2	0,39707	0,79415
3) Sulfure de titane TiS^2	Acide titanique TiO^2	0,71342	1,42684
XXXIV. ANTIMOINE.	Signe Sb.		Poids de
1) Oxide antimonique SbO^3	Antimoine Sb	0,84317	1,68634
2) Oxide antimonique SbO^3	Oxigène O^3	0,15683	0,31366
3) Acide antimonieux SbO^4	Antimoine Sb	0,80128	1,60257
4) Acide antimonieux SbO^4	Oxigène O^4	0,19872	0,39743
5) Acide antimonique SbO^5	Antimoine Sb	0,76336	1,52672
6) Acide antimonique SbO^5	Oxigène O^5	0,23664	0,47328
7) Sulfure d'antimoine SbS^3	Antimoine Sb	0,72771	1,45542
8) Sulfure d'antimoine SbS^3	Oxide antimonique SbO^3	0,86307	1,72614
9) Antimoine Sb	Oxide antimonique SbO^3	1,18600	2,37200
10) Antimoine Sb	Acide antimonieux SbO^4	1,24800	2,49600
11) Antimoine Sb	Acide antimonique SbO^5	1,31000	2,62000
12) Antimoine Sb	Sulfure d'antimoine SbS^3	1,37417	2,74834

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 306,686.						
1,19122	1,58829	1,98537	2,38244	2,77951	3,17658	3,57366
2,14026	2,85368	3,56710	4,28052	4,99394	5,70736	6,42078
l'atome 806,452.						
2,52951	3,37268	4,21585	5,05902	5,90219	6,74536	7,58853
0,47049	0,62732	0,78415	0,94098	1,09781	1,25464	1,41147
2,40385	3,20513	4,00641	4,80770	5,60898	6,41026	7,21155
0,59615	0,79487	0,99359	1,19230	1,39102	1,58974	1,78845
2,29008	3,05344	3,81680	4,58016	5,34352	6,10688	6,87024
0,70992	0,94656	1,18320	1,41984	1,65648	1,89312	2,12976
2,18313	2,91084	3,63855	4,36626	5,09397	5,82168	6,54939
2,58921	3,45228	4,31535	5,17842	6,04149	6,90456	7,76763
3,55800	4,74400	5,93000	7,11600	8,30200	9,48800	10,67400
3,74400	4,99200	6,24000	7,48800	8,73600	9,98400	11,23200
3,93000	5,24000	6,55000	7,86000	9,17000	10,48000	11,79000
4,12251	5,49668	6,87085	8,24502	9,61919	10,99336	12,36753

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXXV. TUNGSTÈNE.	Signe W.		Poids de
1) Oxide tungstique WO^2	Tungstène W	0,85541	1,71082
2) Oxide tungstique WO^2	Oxigène O^2	0,14459	0,28918
3) Acide tungstique WO^3	Tungstène W	0,79773	1,59547
4) Acide tungstique WO^3	Oxigène O^3	0,20227	0,40453
XXXVI. MOLYBDÈNE.	Signe Mo.		Poids de
1) Oxide molybdeux MoO	Molybdène Mo	0,85684	1,71368
2) Oxide molybdeux MoO	Oxigène O	0,14316	0,28632
3) Oxide molybdique MoO^2	Molybdène Mo	0,74954	1,49908
4) Oxide molybdique MO^2	Oxigène O^2	0,25046	0,50092
5) Acide molybdique MoO^3	Molybdène Mo	0,66612	1,33224
6) Acide molybdique MoO^3	Oxigène O^3	0,33388	0,66776
7) Sulfure molybdeux MoS^2	Molybdène Mo	0,59802	1,19604
8) Sulfide molybdique MoS^3	Molybdène Mo	0,49793	0,99586
9) Molybdène Mo	Acide molybdique MoO^3	1,50123	3,00246
XXXVII. CHROME.	Signe Cr.		Poids de
1) Oxide chromique CrO^3	Chrome Cr	0,70109	1,40217

l'atome 1183,200.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,56622	3,42163	4,27704	5,13245	5,98785	6,84326	7,69877
0,43378	0,57837	0,72296	0,86755	1,01214	1,15674	1,30123
2,39320	3,19094	3,98867	4,78641	5,58414	6,38188	7,17961
0,60680	0,80906	1,01133	1,21359	1,41586	1,61812	1,82039

l'atome 598,525.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,57052	3,42736	4,28420	5,14105	5,99789	6,85473	7,71157
0,42948	0,57264	0,71580	0,85895	1,00211	1,14527	1,28843
2,24861	2,99815	3,74769	4,49723	5,24677	5,99630	6,74584
0,75139	1,00185	1,25231	1,05277	1,75323	2,00370	2,25416
1,99836	2,66448	3,33059	3,99671	4,66283	5,32895	5,99507
1,00164	1,33552	1,66941	2,00329	2,33717	2,67105	3,06493
1,79406	2,39208	2,99010	3,58812	4,18614	4,78416	5,38218
1,49379	1,99172	2,48965	2,98758	3,48551	3,98344	4,48137
4,50369	6,00492	7,50615	9,00738	10,50861	12,00984	13,51107

l'atome 351,819.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,10326	2,80435	3,50543	4,20652	4,90761	5,60870	6,30978

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXXVII. CHROME.	Signe Cr.		Poids de
2) Oxide chromique $\overline{Cr}O^3$	Oxigène O^3	0,29891	0,59783
3) Acide chromique CrO^3	Chrome Cr	0,53975	1,07950
4) Acide chromique CrO^3	Oxigène O^3	0,46025	0,92050
5) Oxide chromique $\overline{Cr}O^3$	Acide chromique $2\,CrO^3$	1,29891	2,59782
6) Chromate barytique $BaO + CrO^3$	Acide chromique CrO^3	0,40518	0,81036
7) Chromate plombique $PbO + CrO^3$	Acide chromique CrO^3	0,31853	0,63706

XXXVIII. ARSENIC.	Signe As.		Poids de
1) Acide arsenieux AsO^3	Arsenic As	0,75808	1,51616
2) Acide arsenieux AsO^3	Oxigène O^3	0,24192	0,48384
3) Acide arsenique AsO^5	Arsenic As	0,65280	1,30560
4) Acide arsenique AsO^5	Oxigène O^5	0,34720	0,69440
5) Sulfure d'arsenic AS^3	Arsenic As	0,60903	1,21806
6) Sulfure d'arsenic AsS^3	Acide arsenieux AsO^3	0,80338	1,60676
7) Sulfure d'arsenic AS^5	Arsenic As	0,48311	0,96622
8) Sulfure d'arsenic AsS^5	Acide arsenieux AsO^5	0,74006	1,48012

3.	4.	5.	6.	7	8.	9.

l'atome 351,819.

0,89674	1,19565	1,49457	1,79348	2,09239	2,39130	2,69022
1,61925	2,15900	2,69874	3,23849	3,77824	4,31799	4,85774
1,38075	1,84100	2,30126	2,76151	3,22176	3,68201	4,14226
3,89673	5,19564	6,49455	7,79346	9,09237	10,39128	11,69019
1,21554	1,62072	2,02590	2,43108	2,83626	3,24144	3,64662
0,95559	1,27412	1,59265	1,91118	2,22971	2,54824	2,86677

l'atome 470,042.

2,27424	3,03232	3,79040	4,54849	5,30657	6,06465	6,82273
0,72576	0,96768	1,20960	1,45151	1,69343	1,93535	2,17727
1,95839	2,61119	3,26399	3,91679	4,56959	5,22238	5,87518
1,04161	1,38881	1,73601	2,08321	2,43041	2,77762	3,12482
1,82709	2,43612	3,04525	3,65428	4,26331	4,87234	5,48137
2,41014	3,21352	4,01690	4,82028	5,62366	6,42704	7,23042
1,44933	1,93244	2,41555	2,89866	3,38177	3,86488	4,34799
2,22018	2,96024	3,70030	4,44036	5,18042	5,92048	6,66054

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XXXVIII. ARSENIC.	Signe As.		Poids de
9) Arsenic As	Acide arsenieux AsO^3	1,31912	2,63824
10) Arsenic As	Acide arsenique AsO^5	1,53186	3,06372
XXXIX. TELLURE.	Signe Te.		Poids de
1) Oxide tellurique TeO^2	Tellure Te	0,80128	1.60256
2) Oxide tellurique TeO^2	Oxigène O^2	0,19872	0,39744
3) Tellure Te	Oxide tellurique TeO^2	1,24800	2,49600
4) Sulfure de tellure TeS^2	Tellure Te	0,66716	1,33432
5) Sulfure de tellure TeS^2	Oxide tellurique TeO^2	0,83262	1,66524
XL. SÉLÉNIUM.	Signe Se.		Poids de
1) Acide sélénieux SeO^2	Sélénium Se	0,71206	1,42411
2) Acide sélénieux SeO^2	Oxigène O^2	0,28794	0,57589
3) Acide sélénique SeO^3	Sélnéium Se	0,62244	1,24489
4) Acide sélénique SeO^3	Oxigène O^3	0,37756	0,75511
5) Sulfure de sélénium SeS^2	Sélénium Se	0,55143	1,10286
6) Sulfure de sélénium SeS^2	Acide sélénieux SeO^2	0,77442	1,54884

l'atome 470,042.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
3,95736	5,27648	6,59560	7,91472	9,23384	10,55296	11,87208
4,59558	6,12744	7,65930	9,19116	10,72302	12,25488	13,78674

l'atome 806,452.

2,40385	3,20513	4,00641	4,80769	5,60897	6,40126	7,21154
0,59615	0,79487	0,99359	1,19231	1,39103	1,59874	1,78846
3,74400	4,99200	6,24000	7,48800	8,73600	9,98400	11,23200
2,00148	2,66864	3,33580	4,00296	4,67012	5,33728	6,00444
2,49786	3,33048	4,16310	4,99572	5,82834	6,66096	7,49358

l'atome 494,582.

2,13617	2,84823	3,56028	4,27234	4,98440	5,69646	6,40851
0,86383	1,15177	1,43972	1,72766	2,01560	2,30354	2,59149
1,86733	2,48977	3,11221	3,73466	4,35710	4,97954	5,60199
1,13267	1,51023	1,88779	2,26534	2,64290	3,02046	3,39801
1,65429	2,20572	2,75715	3,30858	3,86001	4,41144	4,96287
2,32326	3,09768	3,87210	4,64652	5,42094	6,19536	6,96978

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XL. SÉLÉNIUM.	Signe Se.		Poids de
7) Sélénium Se	Acide sélénieux SeO^2	1,40438	2,80876
8) Sélénium Se	Acide sélénique SeO^3	1,60657	3,21314
9) Séléniate barytique $BaO + SeO^3$	Acide sélénique SeO^3	0,45367	0,90734

XLI. SOUFRE.	Signe S.		Poids de
1) Acide hyposulfureux SO^2	Soufre S	0,66796	1,33591
2) Acide hyposulfureux SO^2	Oxigène O^2	0,33204	0,66409
3) Acide sulfureux SO^2	Soufre S	0,50145	1,00290
4) Acide sulfureux SO^2	Oxigène O^2	0,49855	0,99710
5) Acide hyposulfurique SO^5	Soufre S	0,44588	0,89176
6) Acide hyposulfurique SO^5	Oxigène O^5	0,55412	1,10824
7) Acide sulfurique SO^3	Soufre S	0,40139	0,80279
8) Acide sulfurique SO^3	Oxigène O^3	0,59861	1,19721
9) Sulfate barytique $BaO + SO^3$	Soufre S	0,13797	0,27594
10) Sulfate barytique $2(BaO + SO^3)$	Acide hyposulfureux SO^2	0,20655	0,41310
11) Sulfate barytique $BaO + SO^3$	Acide hyposulfureux SO^2	0,41310	0,82620

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 494,582.

4,21314	5,61752	7,02190	8,42628	9,83066	11,23504	12,63942
4,81971	6,42628	8,03285	9,63942	11,24599	12,85256	14,45913
1,36101	1,81468	2,26835	2,72202	3,17569	3,62936	4,08303

l'atome 201,165.

2,00387	2,67182	3,33978	4,00774	4,67569	5,34365	6,01160
0,99613	1,32818	1,66022	1,99226	2,32431	2,65635	2,98840
1,50436	2,00581	2,50726	3,00871	3,51016	4,01162	4,51307
1,49564	1,99419	2,49274	2,99129	3,48984	3,98838	4,48693
1,33764	1,78352	2,22939	2,67527	3,12115	3,56703	4,01291
1,66236	2,21648	2,77061	3,32473	3,87885	4,43297	4,98709
1,20418	1,60558	2,00697	2,40837	2,80976	3,21116	3,61255
1,79582	2,39442	2,99303	3,59163	4,19024	4,78884	5,38745
0,41391	0,55188	0,68985	0,82782	0,96579	1,10376	1,24173
0,61965	0,82620	1,03275	1,23930	1,44585	1,65240	1,85895
1,23930	1,65240	2,06550	2,47860	2,89170	3,30480	3,71790

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLI. SOUFRE.	Signe S.		Poids de
12) Sulfate barytique $BaO + SO^3$	Acide sulfureux SO	0,27514	0,55028
13) Sulfate barytique $BaO + SO^3$	Acide hyposulfurique $\frac{1}{2} SO^5$	0,30943	0,61886
14) Sulfate barytique $BaO + SO^3$	Acide sulfurique SO^3	0,34372	0,68744
15) Sulfate calcique $CaO + SO^3$	Acide sulfurique SO^3	0,58468	1,16936
16) Sulfate plombique $PbO + SO^3$	Soufre S	0,10612	0,21224
17) Sulfate plombique $PbO + SO^3$	Acide sulfurique SO^3	0,26437	0,52874
18) Sulfure d'argent AgS	Acide hyposulfureux SO^2	0,38791	0,77582
19) Sulfure potassique KS	Soufre S	0,29109	0,58218
20) Bisulfure de potassium KS^2	Soufre S^2	0,45092	0,90184
21) Trisulfure de potassium KS^3	Soufre S^3	0,55194	1,10388
22) Quatrième Sulfure de potassium K^2S^7	Soufre S^7	0,58968	1,17936
23) Quadrisulfure de potassium KS^4	Soufre S^4	0,62156	1,24312
24) Sixième sulfure de potassium K^2S^9	Soufre S^9	0,64885	1,29770

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 201,165.						
0,82542	1,10056	1,37570	1,65084	1,92598	2,20112	2,47626
0,92829	1,23772	1,54715	1,85658	2,16601	2,47544	2,78487
1,03116	1,37488	1,71860	2,06232	2,40604	2,74976	3,09348
1,75404	2,33872	2,92340	3,50808	4,09276	4,67744	5,26212
0,31836	0,42448	0,53060	0,63672	0,74284	0,84896	0,95508
0,79311	1,05748	1,32185	1,58622	1,85059	2,11496	2,37933
1,16373	1,55164	1,93955	2,32746	2, 1537	3,10328	3,49119
0,87327	1,16436	1,45545	1,74654	2,03763	2,32872	2,61981
1,35276	1,80368	2,25460	2,70552	3,15644	3,60736	4,05828
1,65582	2,20776	2,75970	3,31164	3,86358	4,41552	4,96746
1,76904	2,35872	2,94840	3,53808	4,12776	4,71744	5,30712
1,86468	2,48624	3,10780	3,72936	4,35092	4,97248	5,59404
1,94655	2,59540	3,24425	3,89310	4,54195	5,19080	5,83965

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLI. SOUFRE.	Signe S.		Poids de
25) Persulfure de potassium KS^5	Soufre S^5	0,67246	1,34492
26) Sulfure sodique NaS	Soufre S	0,40882	0,81764
27) Bisulfure de sodium NaS^2	Soufre S^2	0,58037	1,16074
28) Sulfure lithique LS	Soufre S	0,71213	1,42426
29) Sulfure de barium BaS	Soufre S	0,19013	0,38026
30) Sulfure de strontium SrS	Soufre S	0,26878	0,53756
31) Sulfure calcique CaS	Soufre S	0,44001	0,88002
32) Sulfure de magnesium MgS	Soufre S	0,55954	1,11908
33) Sulfure d'aluminium AlS^3	Soufre S^3	0,63806	1,27612
34) Sulfure de glucium BeS^3	Soufre S^3	0,47652	0,95304
35) Sulfure de thorium ThS	Soufre S	0,21263	0,42526
36) Sulfure d'yttrium YS	Soufre S	0,33360	0,66720
37) Sulfure céreux CeS	Soufre S	0,41178	0,82356
38) Sulfure cérique CeS^3	Soufre S^3	0,51221	1,02442

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 201,165.						
2,01738	2,68984	3,36230	4,03476	4,70722	5,37968	6,05214
1,22646	1,63528	2,04410	2,45292	2,86174	3,27056	3,67938
1,74111	2,32148	2,90185	3,48222	4,06259	4,64296	5,22333
2,13639	2,84852	3,56065	4,27278	4,98491	5,69704	6,40917
0,57039	0,76052	0,95065	1,14078	1,33091	1,52104	1,71117
0,80634	1,07512	1,34390	1,61268	1,88146	2,15024	2,41902
1,32003	1,76004	2,20005	2,64006	3,08007	3,52008	3,96009
1,67862	2,23816	2,79770	3,35724	3,91678	4,47632	5,03586
1,91418	2,55224	3,19030	3,82836	4,46642	5,10448	5,74254
1,42956	1,90608	2,38260	2,85912	3,33564	3,81216	4,28868
0,63789	0,85052	1,06515	1,27578	1.48841	1,70104	1,91367
1,00080	1,33440	1,66800	2,00160	2,33520	2,66880	3,00240
1,23534	1,64712	2,05890	2,47068	2,88246	3,29424	3,70602
1,53663	2,04884	2,56105	3,07326	3,58547	4,09768	4,60989

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLI. SOUFRE.	Signe S.	Poids de	
39) Sulfure de zirconium ZrS^3	Soufre S^3	0,41794	0,83588
40) Sulfure de manganèse MnS	Soufre S	0,36772	0,73544
41) Sous-sulfure ferreux Fe^8S	Soufre S	0,06901	0,13802
42) Sous-sulfure ferrique Fe^2S	Soufre S	0,22870	0,45740
43) Sulfure ferreux FeS	Soufre S	0,37227	0,74454
44) Sulfure ferrique FeS^3	Soufre S^3	0,47077	0,94154
45) Persulfure de fer (Pyrite jaune) FeS^2	Soufre S^2	0,54256	1,08512
46) Sulfure zincique ZnS	Soufre S	0,33284	0,66568
47) Sulfure cobaltique CoS	Soufre S	0,35282	0,70564
48) Sesquisulfure de cobalt CoS^3	Soufre S^3	0,44987	0,89974
49) Bisulfure de cobalt CoS^2	Soufre S^2	0,52161	1,04322
50) Sous-sulfure de nickel NiS	Soufre S	0,21389	0,42778
51) Sulfure niccolique NiS	Soufre S	0,35240	0,70480
52) Sulfure cadmique CdS	Soufre S	0,22403	0,44806

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 201,165.						
1,25382	1,67176	2,08970	2,50764	2,92558	3,34352	3,76146
1,10316	1,47088	1,83860	2,20632	2,57404	2,94176	3,30948
0,20703	0,27604	0,34505	0,41406	0,48307	0,55208	0,62109
0,68610	0,91480	1,14350	1,37220	1,60090	1,82960	2,05830
1,11681	1,48908	1,86135	2,23362	2,60589	2,97816	3,35043
1,41231	1,88308	2,35385	2,82462	3,29539	3,76616	4,23693
1,62768	2,17024	2,71280	3,25536	3,79792	4,34048	4,88304
0,99852	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556
1,05846	1,41128	1,76410	2,11692	2,46974	2,82256	3,17538
1,34961	1,79948	2,24935	2,69922	3,14909	3,59896	4,04883
1,56483	2,08644	2,60805	3,12966	3,65127	4,17288	4,69449
0,64167	0,85556	1,06945	1,28334	1,49723	1,71112	1,92501
1,05720	1,40960	1,76200	2,11440	2,46680	2,81920	3,17160
0,67209	0,89612	1,12015	1,34418	1,56821	1,79224	2,01627

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLI. **SOUFRE.**	Signe S.		Poids de
53) Sous-sulfure plombeux Pb^4S	Soufre S	0,03740	0,07480
54) Sous-sulfure plombique Pb^2S	Soufre S	0,07210	0,14420
55) Sulfure plombique Pb S	Soufre S	0,13450	0,26900
56) Sulfure de bismuth BiS^3	Soufre S^3	0,18488	0,36976
57) Sulfure d'urane U S	Soufre S	0,06907	0,13814
58) Sulfure cuivreux Cu S	Soufre S	0,20267	0,40534
59) Sulfure cuivrique Cu S	Soufre S	0,33704	0,67408
60) Sulfure d'argent Ag S	Soufre S	0,12955	0,25910
61) Sulfure mercureux H S	Soufre S	0,07361	0,14722
62) Sulfure mercurique H S	Soufre S	0,13713	0,27426
63) Sulfure de rhodium R S (?)	Soufre S	0,23595	0,47190
64) Sulfure de palladium Pd S	Soufre S	0,23202	0,46404
65) Sulfure d'iridium Jr S	Soufre S	0,14024	0,28048
66) Sulfure d'osmium OS^2 (?)	Soufre S^2	0,24435	0,48870
67) Sulfure platineux Pt S	Soufre S	0,14024	0,28048
68) Sulfure platinique PtS^2	Soufre S^2	0,24598	0,49196

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 201,165.						
0,11220	0,14960	0,18700	0,22440	0,26180	0,29920	0,33660
0,21630	0,28840	0,36050	0,43260	0,50470	0,57680	0,64890
0,40350	0,53800	0,67250	0,80700	0,94150	1,07600	1,21050
0,55464	0,73952	0,92440	1,10928	1,29416	1,47904	1,66392
0,20721	0,27628	0,34535	0,41442	0,48349	0,55256	0,62163
0,60801	0,81068	1,01335	1,21602	1,41869	1,62136	1,82403
1,01112	1,34816	1,68520	2,02224	2,35928	2,69632	3,03336
0,38865	0,51820	0,64775	0,77730	0,90685	1,03640	1,16595
0,22083	0,29444	0,36805	0,44166	0,51527	0,58888	0,66249
0,41139	0,54852	0,68565	0,82278	0,95991	1,09704	1,23417
0,70784	0,94380	1,17975	1,41570	1,65165	1,88760	2,12355
0,69606	0,92808	1,16010	1,39212	1,62414	1,85616	2,08818
0,24072	0,56096	0,70120	0,84144	0,98168	1,12192	1,26216
0,73305	0,97740	1,22175	1,46610	1,71045	1,95480	2,19915
0,42072	0,56096	0,70120	0,84144	0,98168	1,12192	1,26216
0,73794	0,98392	1,22990	1,47588	1,72186	1,96784	2,21382

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLI. **SOUFRE.**	Signe Si.		Poids de
69) Sulfure d'or AuS^3	Soufre S^3	0,19534	0,39068
70) Sulfure stanneux SnS	Soufre S	0,21481	0,42962
71) Sulfure sus stanneux SnS^3	Soufre S^3	0,29097	0,58149
72) Sulfure stannique SnS^2	Soufre S^2	0,35366	0,70732
73) Sulfure titanique TiS^2	Soufre S^2	0,56986	1,13972
74) Sulfure antimonique SbS^3	Soufre S^3	0,27229	0,54458
75) Sulfideantimonieux SbS^4	Soufre S^4	0,33284	0,66568
76) Sulfide antimonique SbS^5	Soufre S^5	0,38409	0,76818
77) Sulfure tungstique WS^2	Soufre S^2	0,25375	0,50750
78) Sulfide tungstique WS^3	Soufre S^3	0,33777	0,67554
79) Sulfure molybdique MoS^2	Soufre S^2	0,40199	0,80398
80) Sulfide molybdique MoS^3	Soufre S^3	0,50207	1,00414
81) Sulfide hypermolybdique MoS^4	Soufre S^4	0,57345	1,14690
82) Sulfure chromique CrS^3	Soufre S	0,46169	0,92338
83) Sous-sulfure d'arsenic As^6S	Soufre S	0,03444	0,06888

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 201,165.						
0,58602	0,78136	0,97670	1,17204	1,36738	1,56272	1,75806
0,64443	0,85924	1,07405	1,28886	1,50367	1,71848	1,93329
0,87291	1,16388	1,45485	1,74582	2,03679	2,32776	2,61873
1,06098	1,41464	1,76830	2,12196	2,47562	2,82928	3,18294
1,70958	2,27944	2,84930	3,41916	3,98902	4,55888	5,12874
0,81687	1,08916	1,36145	1,63374	1,90603	2,17832	2,45061
0,99852	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556
1,15227	1,53636	1,92045	2,30454	2,68863	3,07272	3,45681
0,76125	1,01500	1,25875	1,52250	1,77625	2,03000	2,28375
1,01331	1,35108	1,68885	2,02662	2,36439	2,70216	3,03993
1,20597	1,60796	2,00995	2,41194	2,81393	3,21592	3,61791
1,50621	2,00828	2,51035	3,01242	3,51449	4,01656	4,51863
1,72035	2,29380	2,86725	3,44070	4,01415	4,58760	5,16105
1,38507	1,84676	2,30845	2,77014	3,23183	3,69352	4,15521
0,10332	0,13776	0,17220	0,20664	0,24108	0,27552	0,30996

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLI. SOUFRE.	Signe S.		Poids de
84) Sulfide hyparsenieux AsS^2	Soufre S^2	0,29971	0,59942
85) Sulfide arsenieux AsS^3	Soufre S^3	0,39697	0,78194
86) Sulfide arsenique AsS^5	Soufre S^5	0,51689	1,03378
87) Persulfure d'arsenic AsS^{18}	Soufre S^{18}	0,79389	1,58778
88) Sulfide tellurique TeS^2	Soufre S^2	0,53284	0,66568
89) Sulfide sélénieux SeS^2	Soufre S^2	0,44857	0,89714
90) Sulfide silicique SiS^3	Soufre S^3	0,68503	1,37006
91) Sulfure tantalique TaS^2	Soufre S^2	0,25856	0,51712
92) Sulfide carbonique CS^2	Soufre S^2	0,84035	1,68070
93) Sulfide borique BS^2 (?)	Soufre S^2	0,74739	1,49478
94) Sulfide hydrique HS	Soufre S	0,94159	1,88318
95) Sulfide vanadeux VS^2	Soufre S^2	0,31977	0,63954
96) Sulfide vanadique VS^3	Soufre S^3	0,41354	0,82708

Rr

La dixième série de cette Table indique comment, d'après une quantité trouvée de sulfate barytique, on peut calculer celle de l'acide hyposulfureux existant dans un hyposulfite, lorsque l'acide

3.	4	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 201,165.

0,89913	1,19884	1,49855	1,79826	2,09797	2,39768	2,69739
1,17291	1,56388	1,95485	2,34582	2,73679	3,12776	3,51873
1,55067	2,06756	2,58445	3,10134	3,61823	4,13512	4,65201
2,38167	3,17556	3,96945	4,76334	5,55723	6,35112	7,14501
0,99852	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556
1,34571	1,79428	2,24285	2,69142	3,13999	3,58856	4,03713
2,05509	2,74012	3,42515	4,11018	4,79521	5,48024	6,16527
0,77568	1,03424	1,29280	1,55136	1,80992	2,06848	2,32704
2,52105	3,36140	4,20175	5,04210	5,88245	6,72280	7,56315
2,24217	2,98956	3,73695	4,48434	5,23173	5,97912	6,72651
2,82477	3,76636	4,70795	5,64954	6,59113	7,53272	8,47431
0,95931	1,27908	1,59885	1,91862	2,23839	2,55816	2,87793
1,24062	1,65416	2,06770	2,48124	2,89478	3,30832	3,72186

MARQUES.

hyposulfureux de ce sel a été complètement converti en acide sulfurique, soit par l'acide nitrique, soit par la fusion avec du nitrate ou du chlorate potassique (p. 319).

La onzième série montre comment on peut calculer l'acide hyposulfureux d'un hyposulfite d'après une quantité trouvée de sulfate barytique, lorsqu'on a décomposé la dissolution de ce sel par une dissolution argentique, et converti ainsi la moitié du soufre en acide sulfurique, qui a été précipité par le moyen d'un sel barytique, à l'état de sulfate barytique.

La dix-huitième série fait voir comment on trouve la *quantité*

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLII. **PHOSPHORE.**	Signe Ph.		Poids de
1) Acide hypophosphoreux PO	Phosphore P	0,79688	1,59375
2) Acide hypophosphoreux PO	Oxigène O	0,20312	0,40625
3) Acide phosphoreux PO^2	Phosphore P	0,56667	1,13334
4) Acide phosphoreux PO^3	Oxigène O^3	0,43333	0,86666
5) Acide phosphorique PO^5	Phosphore P	0,53966	0,87931
6) Acide phosphorique PO^5	Oxigène O^5	0,46034	1,12069
7) Acide phosphorique PO^5	Acide hypophosphoreux PO	0,55173	1,10346
8) Acide phosphorique PO^5	Acide phosphoreux PO^3	0,77586	1,55172
9) Phosphate barytique $2BaO + PO^5$	Acide phosphorique PO^5	0,31799	0,63598
10) Phosphate calcique $2CaO + PO^5$	Acide phosphorique PO^5	0,55618	1,11236

d'acide hyposulfureux contenue dans un hyposulfite, d'après la quantité de sulfure d'argent qu'on obtient en décomposant la dissolution de ce sel par une dissolution argentique.

Les cinquante-troisième et cinquante-quatrième séries donnent les quantités de soufre contenues dans des sulfures de plomb qui ont été découverts depuis peu.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 196,155.						
2,39063	3,18750	3,98438	4,78126	5,37813	6,37501	7,17188
0,60937	0,81250	1,01562	1,21874	1,42187	1,62499	1,82812
1,70000	2,26667	2,83334	3,40001	3,96668	4,53334	5,10001
1,30000	1,73333	2,16666	2,59999	3,03332	3,46666	3,89999
1,31897	1,75863	2,19828	2,63794	3,07760	3,51726	3,95691
1,68103	2,24137	2,80172	3,36206	3,92240	4,48274	5,04309
1,65519	2,20692	2,75865	3,31038	3,86211	4,41384	4,96557
2,32758	3,10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,20688	6,98274
0,95397	1,27196	1,58995	1,90794	2,22593	2,54392	2,86191
1,66854	2,22472	2,78090	3,33708	3,89326	4,44944	5,00562

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLII. PHOSPHORE.	Signe Ph.	Poids de…	
11) Phosphate plombique $2PbO + PO^5$	Acide phosphorique PO^5	0,24239	0,4847…
12) Chlorure mercureux $8HgCl$	Acide hypophosphoreux PO	0,04138	0,0827…
13) Chlorure mercureux $4HgCl$	Acide phosphoreux PO^3	0,11638	0,2327…

La douzième série de cette table apprend à calculer la *quantit…* de l'acide hypophosphoreux d'après une quantité pesée de *chlorure mercureux*, lorsque cet acide a été précipité par une disso-

XLIII. SILICIUM.	Signe Si.	Poids de…	
1) Acide silicique SiO^3	Silicium Si	0,48050	0,96100
2) Acide silicique SiO^3	Oxigène O^3	0,51950	1,03900

XLIV. TANTALE.	Signe Ta.	Poids de…	
1) Oxide tantalique TaO	Tantale Ta	0,92024	1,8404…
2) Oxide tantalique TaO	Oxigène O	0,07976	0,1595…
3) Acide tantalique TaO^3	Tantale Ta	0,88494	1,769…
4) Acide tantalique TaO^3	Oxigène O^3	0,11506	0,23011

l'atome 196,155.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,72717	0,96956	1,21195	1,45434	1,69673	1,93912	2,18151
0,12414	0,16552	0,20690	0,24828	0,28966	0,33104	0,37242
0,34914	0,46552	0,58190	0,69828	0,81466	0,93104	1,04742

MARQUES.

lution de chlorure mercurique (p. 351); et la treizième à calculer de même la quantité de l'acide phosphoreux d'après celle de chlorure mercureux qu'on a obtenue.

l'atome 277,478.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,44150	1,92200	2,40250	2,88300	3,36350	3,84400	4,32500
1,55850	2,07800	2,59750	3,11700	3,63650	4,15600	4,67500

l'atome 1153,715.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,76071	3,68095	4,60118	5,52142	6,44166	7,36190	8,28213
0,23929	0,31905	0,39882	0,47858	0,55834	0,63810	0,71787
2,65483	3,53978	4,42472	5,30966	6,19461	7,07955	7,96450
0,34517	0,46022	0,57528	0,69034	0,80539	0,92045	1,03550

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLV. CARBONE.	Signe C.		Poids de
1) Oxide carbonique CO	Carbone C	0,43323	0,86645
2) Oxide carbonique CO	Oxigène O	0,56677	1,13355
3) Acide oxalique ȻO^3	Carbone Ȼ	0,33757	0,67514
4) Acide oxalique ȻO^3	Oxigène O^3	0,66243	1,32486
5) Acide carbonique CO^2	Carbone C	0,27651	0,55302
6) Acide carbonique CO^2	Oxigène O^2	0,72349	1,44698
7) Acide carbonique CO^2	Oxide carbonique CO	0,63825	*1,27650*
8) Acide carbonique CO^2	Acide oxalique $\frac{1}{2}$ȻO^3	0,81913	1,63826
9) Carbonate calcique $CaO + CO^2$	Acide oxalique $\frac{1}{2}$Ȼ^3	0,35803	0,71606
10) Carbonate calcique $CaO + CO^2$	Acide carbonique CO^2	0,43708	0,87416
11) Carbonate barytique $BaO + CO^2$	Acide carbonique CO^2	0,22414	0,44828

XLVI. BORE.	Signe B.		Poids de
1) Acide borique BO^6	Bore B	0,31190	0,62380
2) Acide borique BO^6	Oxigène O^6	0,68810	1,37620

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 76,437.

1,29968	1,73290	2,16613	2,59936	3,03258	3,46581	3,89903
1,70032	2,26710	2,83387	3,40064	3,96742	4,53419	5,10097
1,01271	1,35028	1,68785	2,02542	2,36299	2,70056	3,03813
1,98729	2,64972	3,31215	3,97458	4,63701	5,29944	5,96187
0,82952	1,10603	1,38254	1,65905	1,93556	2,21206	2,48857
2,17048	2,89397	3,61746	4,34095	5,06444	5,78794	6,51143
1,91475	2,55300	3,19125	3,82950	4,46775	5,10600	5,74425
2,45739	3,27652	4,09565	4,91478	5,73391	6,55304	7,37217
1,07409	1,43212	1,79015	2,14818	2,50621	2,86424	3,22227
1,31124	1,74832	2,18540	2,62248	3,05959	3,49664	3,93372
0,67242	0,89656	1,12070	1,34484	1,56898	1,79312	2,01726

l'atome 135,983.

0,93570	1,24760	1,55950	1,87140	2, 18330	2,49520	2,80710
2,06430	2,75240	3,44050	4,12860	4,81670	5,50480	6,19290

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLVII. FLUORE.	Signe F.		Poids de
1) Fluoride borique BF^6	Fluor F^6	0,83761	1,67522
2) Fluoride silicique SiF^3	Fluor F^3	0,71653	1,43306
3) Oxigène O	Fluor F	2,33800	4,67600
4) Fluoride hydrique HF	Fluor F	0,94933	1,89866
5) Eau HO	Fluoride hydrique HF	2,18954	4,37908
6) Fluorure calcique CaF	Fluor F	0,47732	0,95464
7) Fluorure calcique CaF	Fluoride hydrique HF	0,50280	*1,00560*
8) Fluosiliciure sodique $Na^3F^3 + Si^2F^6$	Fluoride silicique 3 Na	0,24709	0,49418
9) Fluorure sodique NaF	Fluor F	0,44559	0,89118

XLVIII. CHLORE.	Signe Cl.		Poids de
1) Oxide chloreux ClO	Chlore Cl	0,81572	1,63144
2) Oxide chloreux ClO	Oxigène O	0,18428	0,36856
3) Acide chloreux ClO^3	Chlore Cl	0,59604	1,19208
4) Acide chloreux ClO^3	Oxigène O^3	0,40396	0,80792
5) Acide chlorique ClO^5	Chlore Cl	0,46958	0,93916
6) Acide chlorique ClO^5	Oxigène O^5	0,53042	1,06084

3.	4.	5.	6.	7	8.	9.

l'atome 116 ,900.

2,51283	3,35044	4,18805	5,02566	5,86327	6,70088	7,53849
2,14959	2,86612	3,58265	4,29918	5,01571	5,73224	6,44877
7,01400	9,35200	11,69000	14,02800	16,36600	18,70400	21,04200
2,84799	3,79732	4,74665	5,69598	6,64531	7,59464	8,54397
6,56862	8,75816	10,94770	13,13724	15,32678	17,51632	19,70586
1,43196	1,91928	2,38660	2,86392	3,34124	3,81856	4,29588
1,50840	2,01120	2,51400	3,01680	3,51960	4,02240	4,52520
0,74127	0,98836	1,23545	1,48254	1,72963	2,97672	2,22381
1,33677	1,78236	2,22795	2,67354	3,11913	3,56472	4,01031

l'atome 221,325.

2,44716	3,26288	4,07859	4,89431	5,71003	6,52575	7,34147
0,55284	0,73712	0,92141	1,10569	1,28997	1,47425	1,65853
1,78812	2,38416	2,98020	3,57625	4,17229	4,76833	5,36437
1,21188	1,61584	2,01980	2,42375	2,82771	3,23167	3,63563
1,40874	1,87832	2,34790	2,81749	3,28707	3,75665	4,22623
1,59126	2,12168	2,65210	3,18251	3,71293	4,24335	4,77377

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLVIII. CHLORE.	Signe Cl.		Poids de
7) Acide oxichlorique ClO⁷	Chlore Cl	0,38739	0,77478
8) Acide oxichlorique ClO⁷	Oxigène O⁷	0,61261	1,22522
9) Oxigène O	Chlore Cl	4,42650	8,85300
10) Chlore Cl	Oxigène O	0,22591	0,45182
11) Chlorure potassique KCl²	Chlore Cl²	0,47466	0,94932
12) Chlorure sodique NaCl²	Chlore Cl²	0,60344	1,20688
13) Chlorure lithique LCl²	Chlore Cl²	0,84480	1,68960
14) Chlorure barytique BaCl²	Chlore Cl²	0,34062	0,68124
15) Chlorure strontianique SrCl²	Chlore Cl²	0,44715	0,89430
16) Chlorure calcique CaCl²	Chlore Cl²	0,63356	1,26712
17) Chlorure magnésique MgCl²	Chlore Cl²	0,73652	1,47304
18) Chlorure aluminique AlCl³	Chlore Cl³	0,79504	1,59008
19) Chlorure glucique BeCl³	Chlore Cl³	0,66701	1,33402
20) Chlorure thorique ThCl²	Chlore Cl²	0,37274	0,74548
21) Chlorure yttrique YCl²	Chlore Cl²	0,52416	1,04832

l'atome 221,325.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,16217	1,54956	1,93694	2,32433	2,71172	3,09911	3,48650
1,83783	2,45044	3,06306	3,67567	4,28828	4,90089	5,51350
13,27950	17,70600	23,13250	26,55900	30,98550	35,41200	39,83850
0,67773	0,90364	1,12955	1,35546	1,58137	1,80728	2,03319
1,42398	1,89864	2,37330	2,84796	3,32262	3,79728	4,27194
1,81032	2,41376	3,01720	3,62064	4,22408	4,82752	5,43096
2,53440	3,37920	4,22400	5,06880	5,91360	6,75840	7,60320
1,02168	1,36248	1,70310	2,04372	2,38434	2,72496	3,06558
1,34145	1,78860	2,23575	2,68290	3,13005	3,57720	4,02435
1,90068	2,53424	3,16780	3,80136	4,43492	5,06848	5,70204
2,20956	2,94608	3,68260	4,41912	5,15564	5,89216	6,62868
2,38512	3,18016	3,97520	4,77024	5,56528	9,36032	7,15536
2,00103	2,66804	3,33505	4,00206	4,66907	5,33608	6,00309
1,11822	1,49096	1,86370	2,23644	2,60918	2,98192	3,35466
1,57248	2,09664	2,62080	3,14496	3,66912	4,19328	4,71744

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLVIII. CHLORE.	Signe Cl.		Poids de
22) Chlorure céreux Ce Cl^2	Chlore Cl^2	0,43509	0,87018
23) Chlorure cérique Ce Cl^3	Chlore Cl^3	0,53603	1,07206
24) Chlorure zirconique Zr Cl^3	Chlore Cl^3	0,61240	1,22480
25) Chlorure manganeux Mn Cl^2	Chlore Cl^2	0,56135	1,12270
26) Chlorure manganique Mn Cl^3	Chlore Cl^3	0,65748	1,31496
27) Chloride manganique Mn Cl^6	Chlore Cl^6	0,79335	1,58670
28) Chlorure zincique Zn Cl^2	Chlore Cl^2	0,52330	1,04660
29) Chlorure cobaltique Co Cl^2	Chlore Cl^2	0,54538	1,09076
30) Chlorure niccolique Ni Cl^2	Chlore Cl^2	0,54492	1,08984
31) Chlorure cadmique Cd Cl^2	Chlore Cl^2	0,38849	0,77698
32) Chlorure plombique Pb Cl^2	Chlore Cl^2	0,25481	0,50962
33) Chlorure bismuthique Bi Cl^3	Chlore Cl^3	0,33293	0,66586
34) Chlorure uraneux U Cl^2	Chlore Cl^2	0,14035	0,28070
35) Chlorure uranique U Cl^3	Chlore Cl^3	0,19671	0,39342

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 221,325.						
1,30527	1,74036	2,17545	2,61054	3,04563	3,48072	3,91581
1,60809	2,14412	2,68015	3,21618	3,75221	4,28824	4,82427
1,83720	2,44960	3,06200	3,67440	4,28680	4,89920	5,51160
1,68405	2,24540	2,80675	3,36810	3,92945	4,49080	5,05215
1,97244	2,62992	3,28740	3,94488	4,60236	5,25984	5,91732
2,38005	3,17340	3,96675	4,76010	5,55345	6,34680	7,14015
1,56990	2,09320	2,61650	3,13980	3,66310	4,18640	4,70970
1,63614	2,18152	2,72690	3,27228	3,81766	4,36304	4,90842
1,63476	2,17968	2,72460	3,26952	3,81444	4,35936	4,90428
1,16547	1,55396	1,94245	2,33094	2,71943	3,10792	3,49641
0,76443	1,01924	1,27405	1,52886	1,78367	2,03848	2,29329
0,99879	1,33172	1,66465	1,99758	2,33051	2,66344	2,99637
0,42105	0,56140	0,70175	0,84210	0,98245	1,12280	1,26315
0,59013	0,78684	0,98355	1,18026	1,37697	1,57368	1,77039

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLVIII. CHLORE.	Signe Cl.		Poids de
36) Chlorure cuivreux CuCl	Chlore Cl	0,35870	0,71740
37) Chlorure cuivrique $CuCl^2$	Chlore Cl^2	0,52801	1,05601
38) Chlorure ferreux FeCl	Chlore Cl^2	0,56615	1,13230
39) Chlorure ferrique $FeCl^3$	Chlore Cl^3	0,66187	1,32374
40) Chlorure argentique $AgCl^2$	Chlore Cl^2	0,24670	0,49340
41) Chlorure argentique $AgCl^2$	Acide hydrochlorique ClH	0,25366	0,50731
42) Chlorure mercureux HgCl	Chlore Cl	0,41883	0,29766
43) Chlorure mercurique $HgCl^2$	Chlore Cl^2	0,25909	0,51818
44) Chlorure rhodeux RCl^2	Chlore Cl^2	0,40460	0,80920
45) Chlorure rhodique RCl^3	Chlore Cl^3	0,50478	1,00955
46) Chlorure palladeux PdCl	Chlore Cl^2	0,39933	0,79866
47) Chlorure palladique $PdCl^2$	Chlore Cl^2	0,57074	1,14148
48) Chlorure irideux $JrCl^2$	Chlore Cl^2	0,26413	0,52826
49) Chlorure susirideux $JrCl^3$	Chlore Cl^3	0,34997	0,69994
50) Chlorure iridique $JrCl^4$	Chlore Cl^4	0,41788	0,83576

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 221,325.						
1,07610	1,43480	1,79350	2,15220	2,51090	2,86960	3,22830
1,58403	2,11204	2,64005	3,16806	3,69607	4,22408	4,75209
1,69845	2,26460	2,83075	3,39690	3,96305	4,52920	5,09535
1,98561	2,64748	3,30935	3,97122	4,63309	5,29496	5,95683
0,74010	0,98680	1,23350	1,48020	1,72690	1,97360	2,22030
0,76098	1,01464	1,26830	1,52196	1,77565	2,02928	2,28294
0,44649	0,59532	0,74415	0,89298	1,04181	1,19064	1,33947
0,77727	1,03636	1,29545	1,55454	1,81363	2,07272	2,33181
1,21380	1,61840	2,02300	2,42760	2,83220	3,23680	3,64140
1,51434	2,01912	2,52390	3,02868	3,53346	4,03824	4,54302
1,19799	1,59732	1,99665	2,39598	2,79531	3,19464	3,59397
1,71222	2,28296	2,85370	3,42444	3,99518	4,56592	5,13666
0,79239	1,05652	1,32065	1,58478	1,84891	2,11304	2,37717
1,04991	1,39988	1,74985	2,09982	2,44979	2,79976	3,14973
1,25364	1,67152	2,08940	2,50728	2,92516	3,34304	3,76092

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLVIII. CHLORE.	Signe Cl.		Poids de
51) Chlorure susiridique $Jr\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,51849	1,0369[illegible]
52) Chlorure osmieux $Os\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,26241	0,5248[illegible]
53) Chlorure susosmieux $Os\,Cl^3$	Chlore Cl^3	0,34796	0,6959[illegible]
54) Chlorure osmique $Os\,Cl^4$	Chlore Cl^4	0,41573	0,8314[illegible]
55) Chlorure susosmique $Os\,Cl^6$	Chlore Cl^6	0,51628	1,032[illegible]
56) Chlorure platineux $Pt\,Cl$	Chlore Cl	0,26413	0,52826
57) Chlorure platinique $Pt\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,41788	0,8357[illegible]
58) Chlorure aureux $Au\,Cl$	Chlore Cl	0,15114	0,3022[illegible]
59) Chlorure aurique $Au\,Cl^3$	Chlore Cl^3	0,34818	0,6963[illegible]
60) Chlorure stanneux $Sn\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,37578	0,7515[illegible]
61) Chlorure stannique $Sn\,Cl^4$	Chlore Cl^4	0,54628	1,0925[illegible]
62) Chlorure titanique $Ti\,Cl^2$	Chlore Cl^2	0,74458	1,4891[illegible]
63) Chlorure antimonique $Sb\,Cl^3$	Chlore Cl^3	0,45155	0,9031[illegible]
64) Chloride antimonique $Sb\,Cl^5$	Chlore Cl^5	0,57845	1,1569[illegible]

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 221,325.						
1,55547	2,07396	2,59245	3,11094	3,62943	4,14792	4,66641
0,78723	1,04964	1,31205	1,57446	1,83687	2,09928	2,36169
1,04388	1,39184	1,73980	2,08776	2,43572	2,78368	3,13164
1,24719	1,66292	2,07865	2,49438	2,91011	3,32584	3,74157
1,54884	2,06512	2,58140	3,09768	3,61396	4,13024	4,64652
0,79239	1,05652	1,32065	1,58478	1,84891	2,11304	2,37717
1,25364	1,67152	2,08940	2,50728	2,92516	3,34304	3,76092
0,45342	0,60456	0,75570	0,90684	1,05798	1,20912	1,36026
1,04454	1,39272	1,74090	2,08908	2,43726	2,78544	3,13362
1,12734	1,50312	1,87890	2,25468	2,63046	3,00624	3,38202
1,63884	2,18512	2,73140	3,27768	3,82396	4,37024	4,91652
2,23374	2,97832	3,72290	4,46748	5,21206	5,95664	6,70122
1,35465	1,80620	2,25775	2,70930	3,16085	3,61240	4,06395
1,73535	2,31380	2,89225	3,47070	4,04915	4,62760	5,20605

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLVIII. CHLORE.	Signe Cl.		Poids d:
65) Chlorure tungstique $W Cl^2$	Chlore Cl^2	0,42799	0,85598
66) Chlorure tungstique $W Cl^3$	Chlore Cl^3	0,52882	1,05764
67) Chlorure molybdeux $Mo Cl$	Chlore Cl	0,42515	0,85030
68) Chlorure molybdique $Mo Cl^2$	Chlore Cl^2	0,59664	1,19328
69) Chloride molybdique $Mo Cl^3$	Chlore Cl^3	0,68932	1,37864
70) Chlorure chromique $Gr' Cl^3$	Chlore Cl^3	0,65365	1,30730
71) Chloride chromique $Cr Cl^3$	Chlore Cl^3	0,79056	1,58112
72) Chlorure d'arsenic $As Cl^3$	Chlore Cl^3	0,58551	1,17102
73) Chloride arsenieux $As Cl^5$	Chlore Cl^5	0,70188	1,40376
74) Chlorure tellurique $Te Cl^2$	Chlore Cl^2	0,35438	0,70876
75) Chloride tellurique $Te Cl^4$	Chlore Cl^4	0,52330	1,04660
76) Chlorure sélénique $Se Cl$	Chlore Cl	0,30915	0,61830
77) Chloride sélénique $Se Cl^4$	Chlore Cl^4	0,64158	1,28316
78) Chlorure de soufre $S Cl$	Chlore Cl	0,52386	1,04772
79) Chloride phosphoreux $P Cl^3$	Chlore Cl^3	0,77195	1,54390

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 221,325.

1,28397	1,71196	2,13995	2,56794	2,99593	3,42392	3,85191
1,58646	2,11528	2,64410	3,17292	3,70174	4,23056	4,75938
1,27545	1,70060	2,12575	2,55090	2,97605	3,40120	3,82635
1,78992	2,38656	2,98320	3,57984	4,17648	4,77312	5,36976
2,06796	2,75728	3,44660	4,13592	4,82524	5,51456	6,20388
1,96095	2,61460	3,26825	3,92190	4,57555	5,22920	5,88285
2,37168	3,16224	3,95280	4,74336	5,53392	6,32448	7,11504
1,75653	2,34204	2,92755	3,51306	4,09857	4,68408	5,26959
2,10564	2,80752	3,50940	4,21128	4,91316	5,61504	6,31692
1,06314	1,41752	1,77190	2,12628	2,48066	2,83504	3,18942
1,56990	2,09320	2,61650	3,13980	3,66310	4,18640	4,70970
0,92745	1,23660	1,54575	1,85490	2,16405	2,47320	2,78235
1,92474	2,56632	3,20790	3,84948	4,49106	5,13264	5,77422
1,57158	2,09544	2,61930	3,14316	3,66702	4,19088	4,71474
2,31585	3,08780	3,85975	4,63170	5,40365	6,17560	6,94755

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLVIII. CHLORE.	Signe Cl.		Poids de
80) Chloride phosphorique PCl^5	Chlore Cl^5	0,84943	1,69886
81) Chloride silicique $SiCl^3$	Chlore Cl^3	0,82716	1,65432
82) Chlorure tantalique $TaCl^3$	Chlore Cl^3	0,36529	0,73058
83) Chlorure carboneux CCl	Chlore Cl	0,74330	1,48660
84) Chlorure carbonique CCl^2	Chlore Cl^2	0,85275	1,70550
85) Chloride carboneux CCl^3	Chlore Cl^3	0,89676	1,79352
86) Chloride borique BCl^6	Chlore Cl^6	8,90711	1,81422
87) Chlorure bromique $BrCl^5$	Chlore Cl^5	0,69188	1,38376
88) Chlorure d'iode ICl^5	Chlore Cl^5	0,58373	1,16746
89) Chloride nitreux NCl^3	Chlore Cl^3	0,88237	1,76474
90) Chloride hydrique HCl	Chlore Cl	0,97258	1,94516

XLIX. BROME.	Signe Br.		Poids de
1) Acide bromique BrO^5	Brome Br	0,66177	1,32355
2) Acide bromique BrO^5	Oxigène O^5	0,33823	0,67645
3) Oxigène O	Brome Br	9,78300	19,56600

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 221,325.

2,54829	3,39772	4,24715	5,09658	5,94601	6,79544	7,64487
2,48148	3,30864	4,13580	4,96296	5,79012	6,61728	7,44444
1,09587	1,46116	1,82645	2,19174	2,55703	2,92232	3,28761
2,22990	2,97320	3,71650	4,45980	5,20310	5,94640	6,68970
2,55825	3,41100	4,26375	5,11650	5,96925	6,82200	7,67475
2,69028	3,58704	4,48380	5,38056	6,27732	7,17408	8,07084
2,72133	3,62844	4,53555	5,44266	6,34977	7,25688	8,16399
2,07564	2,76752	3,45940	4,15128	4,84316	5,53504	6,22692
1,75119	2,33492	2,91865	3,50238	4,08611	4,66984	5,25357
2,64711	3,52948	4,41185	5,29422	6,17659	7,05896	7,94133
2,91774	3,89032	4,86290	5,83548	6,80806	7,78064	8,75322

l'atome 489,150.

1,98532	2,64710	3,30887	3,97064	4,63242	5,29419	5,95597
1,01468	1,35290	1,69113	2,02936	2,36758	2,70581	3,04403
29,34900	39,13200	48,91500	58,69800	68,48100	78,26400	88,04700

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
XLIX. BROME.	Signe Br.		Poids de
4) Bromure argentique AgBr	Brome Br	0,41989	0,83978
5) Bromure argentique AgBr	Bromide hydrique HBr	0,42524	0,85048
6) Bromide hydrique HBr	Brome Br	0,98740	1,97480
7) Brome B	Oxigène O	0,10222	0,20444

L. IODE.	Signe J.		Poids de
1) Acide iodeux JO^2	Iode J	0,88753	1,77506
2) Acide iodeux JO^2	Oxigène O^2	0,11247	0,22494
3) Acide iodique JO^5	Iode J	0,75942	1,51884
4) Acide iodique JO^5	Oxigène O^5	0,24058	0,48116
5) Oxigène O	Iode J	15,78290	31,56580
6) Iodure argentique Ag J	Iode J	0,53868	1,07736
7) Iodure argentique Ag J	Iodide hydrique HJ	0,54294	1,08588
8) Iodure de cuivre CuJ	Iode J	0,66604	1,33208
9) Iodure de cuivre CuJ	Iodide hydrique $\frac{1}{2}$HJ	0,67130	1,34260
10) Iodide hydrique HJ	Iode J	0,99216	1,98432
11) Iode J	Oxigène O	0,06336	0,12672

3.	4	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 489,150.						
1,25967	1,67956	2,09945	2,51934	2,93923	3,35912	3,77901
1,27572	1,70096	2,12620	2,55144	2,97668	3,40192	3,82716
2,96220	3,94960	4,93700	5,92440	5,91180	7,89920	8,88660
0,30666	0,40888	0,51110	0,61332	0,71554	0,81776	0,91998
l'atome 789,145.						
2,66260	3,55013	4,43766	5,32519	6,21272	7,10026	7,98779
0,33740	0,44987	0,56234	0,67481	0,78728	0,89974	1,01221
2,27825	3,03767	3,79709	4,55651	5,31593	6,07534	6,83476
0,72175	0,96233	1,20291	1,44349	1,68407	1,92466	2,16524
47,34870	63,13160	78,91450	94,69740	110,48030	126,26320	142,04610
1,61604	2,15472	2,69340	3,23208	3,77076	4,30944	4,84812
1,62882	2,17176	2,71470	3,25764	3,80058	4,34352	4,88646
1,99812	2,66416	3,33020	3,99624	4,66228	5,32832	5,99436
2,01390	2,68520	3,35650	4,02780	4,69910	5,37040	6,04170
2,97648	3,96864	4,96080	5,95296	6,94512	7,93728	8,92944
0,19008	0,25344	0,31680	0,38016	0,44352	0,50688	0,57024

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
LI. NITROGÈNE.	Signe N.		Poids de
1) Oxide nitreux N̶O	Nitrogène N̶	0,63904	1,27807
2) Oxide nitreux N̶O	Oxigène O	0,36096	0,72193
3) Oxide nitrique N̶O^{2}	Nitrogène N̶	0,46955	0,93909
4) Oxide nitrique N̶O^{2}	Oxigène O^{2}	0,53045	1,06091
5) Acide nitreux N̶O^{3}	Nitrogène N̶	0,37112	0,74223
6) Acide nitreux N̶O^{3}	Oxigène O^{3}	0,62888	1,25777
7) Acide nitrique N̶O^{5}	Nitrogène N̶	0,26149	0,52297
8) Acide nitrique N̶O^{5}	Oxigène O^{5}	0,73851	1,47703
9) Acide nitrique N̶O^{5}	Acide nitreux N̶O^{3}	0,70459	1,40918
10) Nitrate barytique BaO + N̶O^{5}	Acide nitrique N̶O^{5}	0,41436	0,82872
11) Nitrate barytique BaO + N̶O^{5}	Acide nitreux N̶O^{3}	0,29196	0,58392
12) Sulfate barytique BaO + SO^{3}	Acide nitrique N̶O^{5}	0,46434	0,92868
13) Sulfate barytique BaO + SO^{3}	Acide nitreux N̶O^{3}	0,32718	0,65436
14) Cyanogène N̶C̶	Nitrogène N̶	0,53662	1,07324
15) Cyanogène N̶C̶	Carbone C̶	0,46338	0,92676
16) Cyanure argentique AgN̶C̶	Cyanogène N̶C̶	0,19620	0,39240
17) Cyanure argentique AgN̶C̶	Acide hydrocyanique N̶C̶H	0,20362	0,40724

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 88,518.						
1,91711	2,55614	3,19518	3,83422	4,47325	5,11229	5,75132
1,08289	1,44386	1,80482	2,16578	2,52675	2,88771	3,24868
1,40864	1,87819	2,34773	2,81728	3,28683	3,75638	4,22592
1,59136	2,12181	2,65227	3,18272	3,71317	4,24362	4,77408
1,11335	1,48447	1,85558	2,22670	2,59782	2,96894	3,34005
1,88665	2,51553	3,14442	3,77330	4,40218	5,03106	5,65995
0,78446	1,04595	1,30743	1,56892	1,83041	2,09190	2,35338
2,21554	2,95405	3,69257	4,43108	5,16959	5,90810	6,64662
2,11377	2,81836	3,52295	4,22754	4,93213	5,63672	6,34131
1,24308	1,65744	2,07180	2,48616	2,90052	3,31488	3,72924
0,87588	1,16784	1,45980	1,75176	2,04372	2,33568	2,62764
1,39302	1,85736	2,32170	2,78604	3,25038	3,71472	4,17906
0,98154	1,30872	1,63590	1,96308	2,29026	2,61744	2,94462
1,60986	2,14648	2,68310	3,21972	3,75634	4,29296	4,82958
1,39014	1,85352	2,31690	2,78028	3,24366	3,70704	4,17042
0,58860	0,78480	0,98100	1,17720	1,37340	1,56960	1,76580
0,61086	0,81448	1,01810	1,22172	1,42534	1,62896	1,83258

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
LII. **HYDROGÈNE.**	Signe H.		Poids de
1) Eau HO	Oxigène O	0,88889	1,77778
2) Eau HO	Hydrogène H	0,11111	0,22222
3) Chloride hydrique HCl	Hydrogène H	0,02742	0,05484
4) Bromide hydrique HBr	Hydrogène H	0,01260	0,02520
5) Iodide hydrique HI	Hydrogène H	0,00785	0,01570
6) Fluoride hydrique HF	Hydrogène H	0,05067	0,10134
7) Cyanide hydrique H+NC	Hydrogène H	0,03645	0,07290
8) Sulfide hydrique HS	Hydrogène H	0,05842	0,11684
9) Sélénide hydrique HSe	Hydrogène H	0,02461	0,04922
10) Telluride hydrique HTe	Hydrogène H	0,01524	0,03048
11) Ammoniaque H^3N	Hydrogène H^3	0,17456	0,34912
12) Chlorure ammonique NH^3+HCl	Ammoniaque NH^3	0,32030	0,64060
13) Phosphure trihydrique H^3P	Hydrogène H^3	0,08712	0,17424
14) Arséniure trihydrique H^3As	Hydrogène H^3	0,03830	0,07660
15) Carbure tétrahydrique H^4C	Hydrogène H^4	0,24616	0,49232

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
l'atome 6,2398.						
2,66666	3,55555	4,44444	5,33333	6,22222	7,11110	7,99999
0,33334	0,44445	0,55556	0,66667	0,77778	0,88890	1,00001
0,08226	0,10968	0,13710	0,16452	0,19194	0,21936	0,24678
0,03780	0,05040	0,06300	0,07560	0,08820	0,10080	0,11340
0,02355	0,03140	0,03925	0,04710	0,05495	0,06280	0,07065
0,15201	0,20268	0,25335	0,30402	0,35469	0,40536	0,45603
0,10935	0,14580	0,18225	0,21870	0,25515	0,29160	0,32805
0,17526	0,23368	0,29210	0,35052	0,40894	0,46736	0,52578
0,07383	0,09844	0,12305	0,14766	0,17227	0,19688	0,22194
0,04572	0,06096	0,07620	0,09144	0,10668	0,12192	0,13716
0,52368	0,69824	0,87280	1,04736	1,22192	1,39648	1,57104
0,96090	1,28120	1,60150	1,92180	2,24210	2,56240	2,88270
0,26136	0,34848	0,43560	0,52272	0,60984	0,69696	0,78408
0,11490	0,15320	0,19150	0,22980	0,26810	0,30640	0,34470
0,73848	0,98464	1,23080	1,47696	1,72312	1,96948	2,21544

TROUVÉ.	CHERCHÉ.	1.	2.
LII. HYDROGÈNE.	Signe H.		Poids de
16) Carbure dihydrique H^4C^2.	Hydrogène H^4.	0,14036	0,28072

APPEN

LIII. VANADIUM.	Signe V.		Poids de
1) Sous-oxide de vanadium VO	Vanadium V	0,89538	1,79076
2) Sous-oxide de vanadium VO	Oxigène O	0,10462	0,20924
3) Oxide vanadique VO^2	Vanadium V	0,81058	1,62116
4) Oxide vanadique VO^2	Oxigène O^2	0,18942	0,37884
5) Acide vanadique VO^3	Vanadium V	0,74045	1,48090
6) Acide vanadique VO^3	Oxigène O^3	0,25955	0,51910
7) Chlorure vanadique $V\text{Cl}^2$	Chlore Cl^2	0,50846	1,01692
8) Chloride vanadique $V\text{Cl}^3$	Chlore Cl^3	0,60809	1,21618

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

l'atome 6,2398.

0,42108	0,56144	0,70180	0,84216	0,98252	1,12288	1,26324

DICE.

l'atome 855,840.

2,68614	3,58152	4,47690	5,37228	6,26766	7,16304	8,05842
0,31386	0,41848	0,52310	0,62772	0,73234	0,83696	0,94158
2,43174	3,24232	4,05290	4,86348	5,67406	6,48464	7,29522
0,56826	0,75768	0,94710	1,13652	1,32594	1,51536	1,70478
2,22135	2,96180	3,70225	4,44270	5,18315	5,92360	6,66405
0,77865	1,03820	1,29775	1,55730	1,81685	2,07640	2,33595
1,52538	2,03384	2,54230	3,05076	3,55922	4,06768	4,57614
1,82427	2,43236	3,04045	3,64854	4,25663	4,86472	5,47281

TABLE

POUR DÉTERMINER LE POIDS DES GAZ D'APRÈS LEUR VOLUME.

La Table suivante indique combien 1000, 2000, etc., centimètres cubes des différens gaz pèsent en grammes à 0° C., le baromètre étant à 0,76 mètre. Lorsque la température et l'*élévation* du baromètre sont différentes, les calculs s'établissent d'après les méthodes qui ont été indiquées p. 541.

La première colonne renferme les noms des gaz. Dans la seconde, il a été ajouté, à chaque gaz composé, l'indication du nombre de volumes de ses composans qui sont nécessaires pour produire un volume de ce gaz.

Lorsque, dans une expérience, on a déterminé quantitativement le volume d'un gaz à un certain nombre de centimètres cubes, on peut aisément, avec le secours de cette Table, trouver le poids du gaz en grammes, de la même manière que, dans les cas où il s'agit de corps non gazeux, les Tables précédentes servent à faire découvrir, d'après le poids d'une substance qui a été trouvée, celui d'une autre substance qu'on cherche.

Les rapports de condensation qui ont été ajoutés permettent de voir aisément quel volume un volume de gaz, soit composé, soit simple, lorsqu'il vient à changer dans la combinaison, donne du gaz dans lequel il se convertit.

Ainsi, par exemple, on voit, d'après la Table, qu'un volume de gaz sulfide hydrique est composé d'un demi-volume de vapeur de soufre et d'un volume de gaz hydrogène. Si au moyen d'un réactif, par exemple d'un métal, on enlève le soufre d'un volume de gaz sulfide hydrique, il reste un volume de gaz hydrogène. Le vo-

lume du gaz ne change donc pas, quand on dépouille le gaz sulfide hydrique de son soufre.

La Table fait voir qu'un volume de gaz chloride hydrique résulte d'un demi-volume de chlore gazeux et d'un demi-volume de gaz hydrogène. Si donc on enlève le chlore à ce gaz, il en reste la moitié de son volume, qui se compose de gaz hydrogène.

On verra de même que, quand on enlève au gaz phosphure trihydrique tout le phosphore qu'il contient, un volume de ce gaz laisse pour résidu un volume et demi de gaz hydrogène.

La Table montre également qu'un volume de gaz carbure tétrahydrique résulte d'un demi-volume de vapeur de carbone et de deux volumes d'hydrogène. Si l'on veut le convertir en eau et en acide carbonique, par la combustion au moyen du gaz oxigène, afin de déterminer, d'après le volume de l'acide carbonique obtenu, la quantité de carbone contenue dans le gaz, on reconnaît, le gaz acide carbonique étant composé d'un demi-volume de vapeur de carbone et d'un volume d'oxigène condensés tous deux en un seul volume, et deux volumes d'hydrogène exigeant un volume d'oxigène pour brûler, que deux volumes de gaz oxigène sont nécessaires pour opérer la combustion d'un volume de gaz carbure tétrahydrique, et que le gaz acide carbonique qui résulte de l'expérience a le même volume que le gaz carbure tétrahydrique sur lequel on a opéré.

Enfin on voit dans la Table que le gaz carbure dihydrique exige un volume triple du sien de gaz oxigène pour brûler, et qu'il donne un volume double du sien de gaz acide carbonique.

Dans la dernière Table, la pesanteur spécifique calculée d'un volume de chaque gaz est comparée au poids tant d'un volume d'air atmosphérique que d'un volume de gaz hydrogène, pris pour unités.

Les nombres inscrits dans ces tables sont tirés des *Annales* de Poggendorff, où l'on trouvera l'indication des expériences d'après lesquelles ils ont été calculés.

NOMS DES GAZ.	PARTIES CONSTITUANTES d'un volume d'un gaz composé, et proportion de condensation de ces parties.	CENTI-	
		1000.	2000.
Vapeur d'éther	2 Vol. CH^2 + 1 Vol. $HO^{\frac{1}{2}}$ condensés en 1 Volume.	3,35278	6,70556
Vapeur d'alcool	1 Vol. CH^2 + 1 Vol. $HO^{\frac{1}{2}}$ condensés en 1 volume, ou $\frac{1}{2}$ Vol. Éther + $\frac{1}{2}$ Vol. $HO^{\frac{1}{2}}$ sans condensation	2,07917	4,15834
Ammoniaque	1 $\frac{1}{2}$ Vol. H + $\frac{1}{2}$ Vol. N condensés en 1 Volume	0,76802	1,53604
Arsenic		6,73269	13,46538
Arseniure trihydrique	1 $\frac{1}{2}$ Vol. H + $\frac{1}{2}$ Vol. As condensés en 1 Volume.	3,50042	7,00084
Air atmosphérique	A peu près $\frac{4}{5}$ Vol. N + $\frac{1}{5}$ Vol. O sans condensation (ce n'est point une combinaison chimique)	12,99075	2,598150
Bore		0,97388	1,94776
Brome		7,00639	14,01278
Bromide hydrique	$\frac{1}{2}$ Vol. Br + $\frac{1}{2}$ Vol. H sans condensation	3,54788	7,09576
Chlore		3,17017	6,34034
Chloride hydrique	$\frac{1}{2}$ Vol. Cl + $\frac{1}{2}$ Vol. H sans condensation	1,62977	3,25954
Cyanogène	1 Vol. C + 1 Vol. N condensés en 1 Volume	2,36275	4,72550
Cyanide hydrique	$\frac{1}{2}$ Vol. NC + $\frac{1}{2}$ Vol. H sans condensation	1,22606	2,45212
Fluor		1,67443	3,34886
Fluoride hydrique	$\frac{1}{2}$ Vol. F + $\frac{1}{2}$ Vol. H sans condensation	0,88190	1,76380
Iode		11,30340	22,60680
Iodide hydrique	$\frac{1}{2}$ Vol. J + $\frac{1}{2}$ Vol. H sans condensation	5,69639	11,39278
Silicium		1,32483	2,64966
Carbone		1,09485	2,18970
Oxide carbonique	$\frac{1}{2}$ Vol. C + $\frac{1}{2}$ Vol. O sans condensation	1,26360	2,52720

O.° C. ET 0,76 MÈTRE D'ÉLÉVATION DU BAROMÈTRE.

MÈTRES CUBES.

3000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
10,05834	13,41112	16,76390	20,11668	23,46946	26,82224	30,17502
6,23751	8,31668	10,39585	12,47502	14,55419	16,63336	18,71253
2,30406	3,07208	3,84010	4,60812	5,37614	6,14416	6,91218
20,19807	26,93076	33,66345	40,39614	47,12883	53,86152	60,59421
10,50126	14,00168	17,50210	21,00252	24,50294	28,00336	31,50378
3,897225	5,196300	6,495375	7,794450	9,093525	10,392600	11,691675
2,92164	3,89552	4,86940	5,84328	6,81716	7,79104	8,76492
21,01917	28,02556	35,03195	42,03834	49,04473	56,05112	63,05751
10,64364	14,19152	17,73940	21,28728	24,83516	28,38304	31,93092
9,51051	12,68068	15,85085	19,02102	22,19119	25,36136	28,53153
4,88931	6,51908	8,14885	9,77862	11,40839	13,03816	14,66793
7,08825	9,45100	11,81375	14,17650	16,53925	18,90200	21,26475
3,67818	4,90424	6,13030	7,35636	8,58242	9,80848	11,03454
5,02329	6,69772	8,37215	10,04658	11,72101	13,39544	15,06987
2,64570	3,52760	4,40950	5,29140	6,17330	7,05520	7,93710
33,91020	45,21360	56,51700	67,82040	79,12380	90,42720	101,73060
17,08917	22,78656	28,48195	34,17834	39,87473	45,57112	51,26751
3 97449	5,29932	6,62415	7,94898	9,27381	10,59864	11,92347
3,28455	4,37940	5,47425	6,56910	7,66395	8,75880	9,85365
3,79080	5,05440	6,31800	7,58160	8,84520	10,10880	11,37240

POIDS DES GAZ EN GRAMMES A

NOMS DES GAZ.	PARTIES CONSTITUANTES d'un volume d'un gaz composé, et proportion de condensation de ces parties.	CENTI	
		1000.	2000.
Acide carbonique	½ Vol. C + 1 Vol. O condensés en 1 Volume	1,97978	3,95956
Carbure tétrahydrique	½ Vol. C + 2 Vol. H condensés en 1 Vol.	0,72619	1,45238
Carbure dihydrique	1 Vol. C + 2 Vol. H condensés en 1 Volume	1,27361	2,54722
Phosphore		2,80965	5,61930
Phosphure trihydrique	1 ½ Vol. H + ½ Vol. P condensés en 1 Volume.	1,53889	3,07778
Mercure		9,06557	18,13114
Oxigène		1,43236	2,86472
Soufre		2,88141	5,76282
Acide sulfureux	½ Vol. S + 1 Vol. O condensés en 1 Volume.	2,87306	5,74612
Sulfide hydrique	½ Vol. S + 1 Vol. H condensés en 1 Volume	1,53008	3,06016
Nitrogène		1,26790	2,53580
Oxide nitrique	½ Vol. N + ½ Vol. O sans condensation	1,35013	2,70026
Oxide nitreux	1 Vol. N + ½ Vol. O condensés en 1 Volume	1,98408	3,96816
Titane		4,34988	8,69976
Eau	1 Vol. H + ½ Vol. O condensés en 1 Volume	0,80556	1,61112
Hydrogène		0,08938	0,17876
Etain		10,53210	21,06420

0.° C. ET 0,76 MÈTRES D'ÉLÉVATION DU BAROMÈTRE.

MÈTRES CUBES.

3000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
5,93934	7,91912	9,89890	11,87868	13,85846	15,83824	17,81802
2,17857	2,90476	3,63095	4,35714	5,08333	5,80952	6,53571
3,82083	5,09444	6,36805	7,64166	8,91527	10,18888	11,46249
8,42895	11,23860	14,04825	16,85790	19,66755	22,47720	25,28685
4,61667	6,15556	7,69445	9,23334	10,77223	12,31112	13,85001
27,19671	36,26228	45,32785	54,39342	63,45899	72,52456	81,59013
4,29708	5,72944	7,16180	8,59416	10,02652	11,45888	12,89124
8,64423	11,52564	14,40705	17,28846	20,16987	23,05128	25,93369
8,61918	11,49224	14,36530	17,23836	20,11142	22,98448	25,85754
4,59024	6,12032	7,65040	9,18048	10,71056	12,24064	13,77072
3,80370	5,07160	6,33950	7,60740	8,87530	10,14320	11,41110
4,05039	5,40052	6,75065	8,10078	9,45091	10,80104	12,15117
5,95224	7,93632	9,92040	11,90448	13,88856	15,87264	17,85672
13,04964	17,39952	21,74940	26,09928	30,44916	34,79904	39,14892
2,41668	3,22224	4,02780	4,83336	5,63892	6,44448	7,25004
0,26814	0,35752	0,44690	0,53628	0,62566	0,71504	0,80442
31,59630	42,12840	52,66050	63,19260	73,72470	84,25680	94,78890

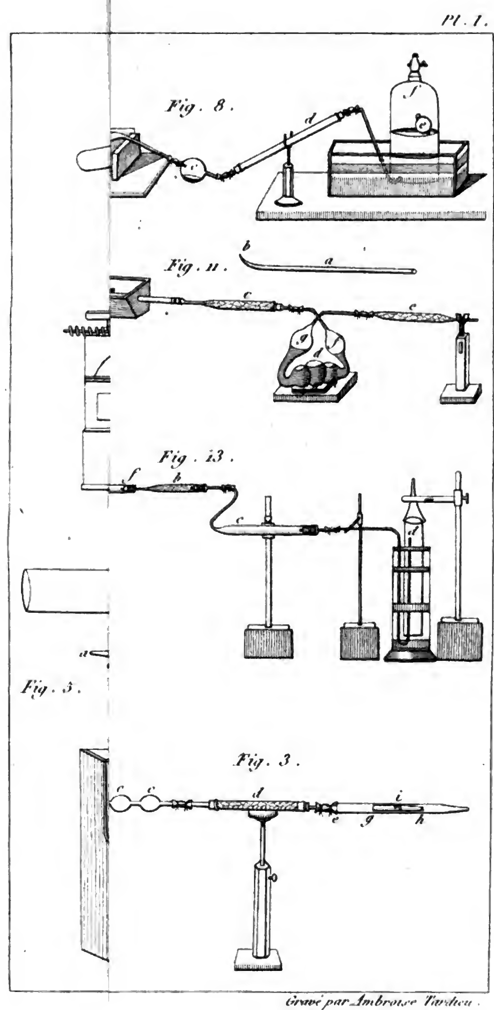
PESANTEUR

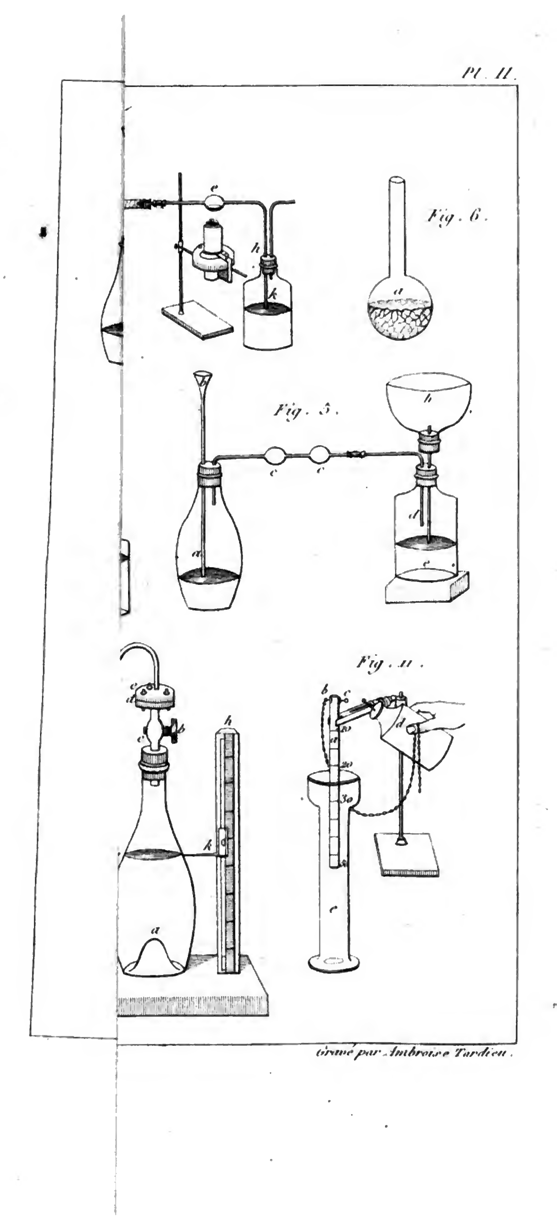
NOMS DES GAZ.	PESANTEUR SPÉCIFI[...] D'UN VOLUME DE GA[...]	
	par rapport à celle de l'air atmosphérique comme 1.	par rap[...] celle d[...] oxig[...] comm[...]
Vapeur d'éther	2,58088	2,34
Vapeur d'alcool	1,60049	1,45
Ammoniaque	0,59120	0,53
Arsenic	0,518268	4,70
Arseniure trihydrique	2,69454	2,44
Air atmosphériqne	1,00000	0,90
Bore	0,74967	0,67
Brome	5,39337	4,89
Bromide hydrique	2,73107	2,47
Chlore	2,44033	2,213
Chloride hydrique	1,25456	1,137
Cyanogène	1,81879	1,649
Cyanide hydrique	0,94379	0,855
Fluor	1,28849	1,169
Fluoride hydrique	0,67887	0,615
Iode	8,70111	7,891
Iodide hydrique	4,38495	3,976
Silicium	1,01983	0,924
Carbone	0,84279	0,764

FIQUE DES GAZ.

NOMS DES GAZ.	PESANTEUR SPÉCIFIQUE D'UN VOLUME DE GAZ	
	par rapport à celle de l'air atmosphérique comme 1.	**par rapport à celle du gaz oxigène comme 1.**
Oxide carbonique	0,97269	0,88219
Acide carbonique	1,52400	1,38218
Carbure tétrahydrique	0,55900	0,50698
Carbure dihydrique	0,98039	0,88917
Phosphore	2,16281	1,96155
Phosphure d'hydrogène	1,18460	1,07437
Mercure	6,97848	6,32911
Oxigène	1,10260	1,00000
Soufre	2,21805	2,01165
Acide sulfureux	2,21162	2,00582
Sulfide hydrique	1,17782	1,06822
Nitrogène	0,97600	0,88518
Oxide nitrique	1,03930	0.94259
Oxide nitreux	1,52730	1,38518
Titane	3,34844	3,03686
Eau	0,62010	0,562398
Hydrogène	0,06880	0,062398
Etain	8,10735	7,35294

FIN DU SECOND ET DERNIER VOLUME.


Pl. I.
Fig. 8.
Fig. 11.
Fig. 13.
Fig. 5.
Fig. 3.
Gravé par Ambroise Tardieu.



Gravé par Ambroise Tardieu.





